

**SUR L'OXYDATION DE QUELQUES CORPS GRAS
PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM**

**Etude de l'Huile de Ricin ;
des Beurres de Cacao, d'Illipé, de Karité
et du Beurre de Vache.
Synthèse de quelques glycérides azélaïques.**

THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme Supérieur de Pharmacien de **Première Classe**

Présentée et soutenue le **janvier 1932**

PAR

G. SCHUSTER

PHARMACIEN DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

JURY { MM. BOUGAULT. *Président.*
FABRE..... *Professeur.*
FLEURY ... *Agrégé.*

PARIS

LIBRAIRIE GÉNÉRALE DE DROIT & DE JURISPRUDENCE

Ancienne Librairie Chevalier-Marescq et C^{ie} et ancienne Librairie F. Pichon réunies.

R. PICHON ET R. DURAND-AUZIAS, ADMINISTRATEURS

Librairie du Conseil d'État et de la Société de Législation comparée

20, RUE SOUFFLOT (5^e ARR^t)

1932

**SUR L'OXYDATION DE QUELQUES CORPS GRAS
PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM**

**Etude de l'Huile de Ricin ;
des Beurres de Cacao, d'Illipé, de Karité
et du Beurre de Vache.
Synthèse de quelques glycérides azélaïques.**

THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme Supérieur de Pharmacien de **Première Classe**

Présentée et soutenue le janvier 1932

PAR

G. SCHUSTER

PHARMACIEN DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

JURY { MM. BOUGAULT. *Président.*
FABRE. *Professeur.*
FLEURY ... *Agrégé.*

PARIS

LIBRAIRIE GÉNÉRALE DE DROIT & DE JURISPRUDENCE

Ancienne Librairie Chevalier-Marescq et C^{ie} et ancienne Librairie F. Pichon réunies.

R. PICHON ET R. DURAND-AUZIAS, ADMINISTRATEURS

Librairie du Conseil d'État et de la Société de Législation comparée

20, RUE SOUFFLOT (5^e ARR¹)

1932

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

Administration

MM. GUÉRIN, Doyen, ✱, ☉ I.
 P. LEBEAU, Assesseur, O. ✱, ☉ I.
 MM. G. DURSENT, Secrétaire, ✱, ☉ I.

Professeurs

MM. GUÉRIN, ✱, ☉ I. Botanique générale.
 BÉHAL, Membre de l'Institut,
 G. O. ✱, ☉ I. Chimie organique.
 PERROT, O. ✱, ☉ I. Histoire naturelle des Médicaments.
 COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I. Zoologie.
 LEBEAU, O. ✱, ☉ I. Pharmacie chimique.
 BOUGAULT, ✱, ☉ I. Chimie analytique.
 GORIS, ✱, ☉ I. Pharmacie galénique.
 TASSILLY, ✱, ☉ I. Physique
 DAMIENS, ✱, ☉ I. Chimie minérale.
 HÉRISSEY, O. ✱, ☉ I. Chimie biologique.
 SOMMELET, ✱, ☉ I. Hydrologie et Hygiène.
 LUTZ, ✱, ☉ I. Cryptogamie et Microbiologie.
 FABRE, ☉ I. Toxicologie.
 LAUNOY, O. ✱, ☉ I. Professeur sans chaire.

Doyen Honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I.

Professeurs Honoraires : MM. A. VILLIERS, ✱, ☉ I.
 DÉLÉPINE, O. ✱, ☉ I.
 GUERBET, O. ✱, ☉ I.

Chargés de cours

MM. Marc HONORAT, ✱, ☉ I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
 LAUNOY, O. ✱, ☉ I. Pharmacodynamie.
 DELABY, ✱, ☉ I. Minéralogie.
 BACH, ☉ I. Microbiologie.

Agrégés en exercice

MM. DELABY, ✱, ☉ I.	MM. MASCRÉ, ☉ I.	MM. BEDEL, ☉ I.
PICON, ☉ I.	FLEURY, ☉ I.	REGNIER, ☉ I.
	BACH, ☉ I.	

Chefs des travaux pratiques

MM. BEDEL, ☉ I., agrégé chargé des T. P. de
 1^{re} année Chimie générale.
 FLEURY, ☉ I. et RÉGNIER, ☉ I., agrégés,
 chargés des travaux de Chimie analytique.
 SOUÈGES, ☉ I. Micrographie.
 LEROUX, ☉ I. Physique.
 DEVAL, ☉ I. Microbiologie.
 DELABY, ✱, ☉ I., PICON, ☉ I. et
 MASCRÉ, ☉ I., agrégés chargés des . . . Travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BEAULIEUX, ☉ I.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

SUR L'OXYDATION DE QUELQUES CORPS GRAS PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

Étude de l'Huile de Ricin ;
des Beurres de Cacao, d'Illipé, de Karité et du Beurre de Vache.

Synthèse de quelques glycérides azélaïques

INTRODUCTION

Les corps gras ont été pendant longtemps considérés comme formés de mélanges de glycérides homogènes, c'est-à-dire de glycérides dans chacun desquels les trois fonctions alcooliques du glycérol sont éthérisées par le même acide.

Cependant depuis une trentaine d'années on avait retiré de quelques matières grasses divers glycérides mixtes; ainsi vers 1890 on avait isolé une *butyropalmitostéarine* ⁽¹⁾ et une *oléostéarine* ⁽²⁾ toutefois ces éthers mixtes ne semblaient former qu'une faible partie des corps gras.

⁽¹⁾ *Proceed. Chem. Soc.*, 1895, t. 5, p. 5 ; *Arch. d. Pharm.*, 1903, t. 241, p. 545-569.

⁽²⁾ BELL, *Chemistry of foods* d'après LEWKOWITSCH and WARBURTON, *Chemical Technology and analysis of oils, fats Waxes*, 6^e éd., 1926, t. III, p. 824.

L'existence de ces glycérides mixtes excita l'intérêt des chimistes et les porta à tenter des recherches systématiques en vue de leur isolement. Le seul procédé général permettant d'arriver à ce résultat est celui des cristallisations fractionnées; ce procédé, particulièrement délicat à employer par suite de la composition voisine des produits à séparer, fut cependant utilisé avec succès : Amberger et Bauch ⁽¹⁾ employant cette méthode réussirent à retirer du beurre de cacao un certain nombre de glycérides mixtes et montrèrent ainsi que ces éthers mixtes forment en effet la plus grande masse des corps gras.

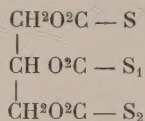
Cette idée nouvelle fut renforcée par les travaux de Hilditch ⁽²⁾ et ses Collaborateurs. Ces savants ont appliqué à l'analyse des matières grasses la réaction d'oxydation des liaisons éthyliques par le permanganate de potassium. Les recherches poursuivies à l'aide de cette méthode ont confirmé les résultats obtenus précédemment par cristallisations fractionnées à savoir que les corps gras sont surtout formés de glycérides mixtes.

La méthode de Hilditch est basée sur le principe suivant :

En oxydant par le permanganate de potassium les graisses en solution acétonique, les glycérides entièrement formés d'acides saturés ne sont pas touchés, mais tout glycéride contenant au moins une molécule d'acide éthylique est oxydé à l'endroit de la double liaison. L'acide éthylique le plus fréquemment rencontré est l'acide oléique, il fournit par oxydation de l'acide azélaïque ⁽³⁾ $(\text{CO}^2\text{H} - (\text{CH}^2)^7 - \text{CO}^2\text{H})$ et de l'acide pèlargonique $(\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^7 - \text{CO}^2\text{H})$; le premier reste attaché à la glycérine. Une *distéaroléine* donnera ainsi une *distéaro-azélaïne*.

La méthode de Hilditch conduit donc à scinder les glycérides en deux groupes :

1° *Glycérides totalement saturés de la forme :*



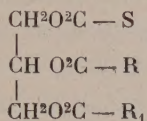
⁽¹⁾ *Zeits. f. Unt. d. Nahr. u. Genussm.*, 1924, t. 48, p. 371-389.

⁽²⁾ *Journ. Chem. Soc. Ind. (Transact)*, 1925, t. 44, p. 43-47; *Chem. Soc.*, 1927, t. 130, p. 3106-3117.

⁽³⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 1899, t. 21 (3), p. 1061-1062.

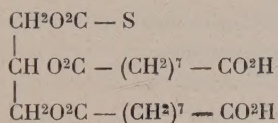
dans lesquels S, S₁, S₂ représentent des radicaux d'acides ~~non~~ saturés. Ces glycérides ne sont pas touchés par l'oxydation.

2^o *Glycérides non saturés de la forme :*



dans lesquels R, R₁ représentent des radicaux d'acides éthyléniques comme l'acide oléique.

Ces éthers oléiques donnent naissance après oxydation à des dérivés azélaïques de la forme :



possédant au moins une fonction acide libre. Cette acidité permet leur séparation des glycérides saturés non attaqués, en effet, les éthers azélaïques sont solubles dans les lessives alcalines diluées. On a donc, d'une part, les sels alcalins solubles dans l'eau, d'autre part, les glycérides saturés insolubles dans l'eau mais solubles dans l'éther, ce qui permet leur élimination.

Sur les conseils de M. le Professeur Bougault, nous nous sommes proposé d'appliquer la méthode d'oxydation permanganique de Hilditch à l'étude de quelques matières grasses, en particulier à celles de l'huile de ricin officinale, des beurres de cacao, d'Illipé, de Karité et du beurre de vache et par suite l'utiliser à la recherche des falsifications des corps gras. Ces différentes graisses nous ont fourni après oxydation, des éthers azélaïques nouveaux dont la constitution a été déterminée par comparaison des produits obtenus aux glycérides synthétiques analogues. Nous avons donc été conduits à préparer un certain nombre de glycérides azélaïques synthétiques dont l'étude fait l'objet d'un chapitre spécial.

Nous exposerons les résultats de nos recherches dans l'ordre suivant :

PLAN

HISTORIQUE. — 1^{re} période : Les débuts de la chimie des corps gras (1815 à 1877).

2^e période : La Chimie des indices (1877 à 1900);

3^e période : Etude des acides par alcoololyse (1906 à nos jours).

4^e période : Etude des glycérides mixtes (1900 à nos jours).

CHAPITRE I. — *Synthèse de quelques glycérides azélaïques.*

Ether α -azélaïque de l'aldéhyde hydroxypyruvique.

β -Monoazélaïne.

α - α -Distéaro- β -Monoazélaïne.

α - β -Distéaro- α -Monoazélaïne.

α - α -Dipalmito- β -Monoazélaïne.

α - β -Dipalmito- α -Monoazélaïne.

β -Monostéaro- α - α -Diazélaïne.

β -Monopalmito- α - α -Diazélaïne.

CHAPITRE II. — *Etude de l'huile de ricin et de la Triazélaïne.*

CHAPITRE III. — *Oxydation du beurre de cacao.*

Etude de l' α -palmito- α stéaro- β -azélaïne et de l' α -monopalmito- α -monostéarine.

Composition du beurre de cacao.

Synthèse partielle de l' α -palmito- α -stéaro- β -oléine.

CHAPITRE IV. — *Composition du beurre d'Illipé.*

Etude de l' α - α -dilauro- β -azélaïne.

CHAPITRE V. — *Composition du beurre de Karité.*

Etude de la dibutyroazélaïne.

CHAPITRE VI. — *Composition du beurre de vache.*

Etude de la laurobutyroazélaïne.

CHAPITRE VII. — *Etude de mélanges en proportions variables de beurre de cacao, beurre de Karité; beurre de vache, beurre de Karité; beurre de cacao, beurre d'Illipé; beurre de vache, beurre d'Illipé.*

CONCLUSIONS.

Avant d'exposer le résultat de nos recherches nous prions M. le Professeur Bougault qui nous a confié le sujet de ce travail de bien vouloir accepter l'expression de nos sentiments de respectueuse reconnaissance et de croire à l'assurance de notre affectueux et profond attachement. Nous ne saurions oublier l'accueil si bienveillant qu'il nous fit dans son laboratoire ni les précieux conseils et encouragements qu'il nous a constamment prodigués.

Nous remercions M. le Professeur Fabre d'avoir bien voulu accepter de faire partie du Jury de cette thèse.

Nos sentiments de vive reconnaissance iront aussi à M. le Professeur agrégé Fleury qui a bien voulu faire partie du Jury de cette thèse.

Nous adressons nos sentiments de profonde reconnaissance à MM. les Docteurs Papin et David, professeurs à l'Ecole de Médecine et Pharmacie d'Angers qui nous ont guidé pendant nos études.

Que M. Cattelain, Assistant au Cours de Chimie Analytique, veuille bien trouver ici l'expression de nos sentiments très reconnaissants pour l'amical intérêt dont il nous a toujours entouré et la sincère amitié qu'il n'a cessé de nous témoigner.

A nos Camarades de laboratoire dont la parfaite amitié et la franche cordialité nous ont permis de passer des heures si vivantes au laboratoire de Chimie Analytique nous adressons nos sentiments bien amicaux.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à deux subventions qui nous ont été allouées sur les fonds du legs Moissan, qu'il nous soit permis d'adresser un hommage respectueux à la mémoire de ce grand Savant, et nos sincères remerciements au Conseil de la Faculté de Pharmacie de Paris.

Nous ne voulons pas oublier M. le Docteur Lemeland et M. le Professeur Lasausse, qui nous ont si aimablement procuré des échantillons de beurre de cacao, d'Illipé et de Karité, nous tenons à les en remercier très sincèrement.

HISTORIQUE

Avant d'aborder l'examen des corps gras étudiés au cours de notre travail, il nous a paru intéressant de résumer l'évolution de la Chimie des matières grasses de 1815 à nos jours ; cette évolution peut être divisée en quatre périodes :

1^{re} période. — Les débuts de la Chimie des corps gras (1815 à 1877).

2^e période. — La Chimie des indices (1877 à 1900).

3^e période. — Etude des acides des glycérides par alcoolysé à partir de 1906.

4^e période. — Etude des glycérides mixtes à partir de 1895.

PREMIÈRE PÉRIODE. — *Les débuts de la Chimie des corps gras de 1815 à 1877.* — Jusqu'au début du XIX^e siècle les huiles et les graisses étaient étudiées uniquement par pyrolyse, les résultats fournis par cette méthode ne donnaient qu'une idée inexacte de leur structure. Cependant la saponification des matières grasses par les alcalis en vue de la fabrication des savons était connue depuis longtemps, mais cette fabrication se faisait d'une façon empirique, et il n'avait été établi jusqu'alors aucune relation entre la composition des graisses et l'obtention par saponification des savons.

La découverte de la glycérine en 1779 par Scheele dans la préparation de l'emplâtre simple n'avait donné lieu à aucune conclusion au sujet de la structure des corps gras.

Braconnot ⁽¹⁾ le premier eut l'idée que les graisses n'étaient pas, comme on le croyait, des corps homogènes formés d'une seule substance. Il réussit à montrer qu'elles étaient formées de deux parties au moins : l'une liquide « l'huile absolue », l'autre solide « le suif absolu ». — Il étudia successivement le beurre, le suif, l'huile d'olive ; de cette dernière il put extraire 28 p. 100 de matières solides et

(1) *Ann. Chim.*, 1815, t. 93, p. 225-275.

72 p. 100 de produits liquides. L'existence de la glycérine échappa à son attention.

A la même époque Chevreul étudiant de façon méthodique la saponification de quelques graisses à l'aide de diverses bases : potasse ⁽¹⁾, soude, strontiane, baryte ⁽²⁾ montra que cette opération fournit des acides et de la glycérine. Il en conclut que les corps gras sont des *ethers des acides gras et de la glycérine* ⁽³⁾. Poursuivant cette étude il démontra que l'oxygène de l'air ⁽⁴⁾ n'intervient pas, comme on le croyait dans la mécanisme de la réaction. Chevreul essaya également de séparer les glycérides par cristallisations fractionnées dans l'alcool mais il ne put obtenir de produits purs. Comme conclusions à ses travaux il émit alors l'hypothèse que les corps gras étaient formés d'un mélange en proportions variables de stéarine, oléine, butyrine, etc., c'est-à-dire de glycérides homogènes.

La découverte de Chevreul bouleversait les idées admises jusqu'alors. De nombreux Auteurs poursuivirent les travaux de ce Chimiste sur la saponification des graisses, sans toutefois abandonner tout à fait la méthode de pyrolyse. C'est ainsi que Bussy et Lecanu ⁽⁵⁾ retirèrent par saponification de l'huile de ricin : l'acide ricinoléique et l'acide dioxystéarique et obtinrent par pyrogénéation de la même huile : l'enanthol. Specht et Gossmann ⁽⁶⁾ saponifiant le beurre de cacao montrèrent que les acides éthérifiant la glycérine étaient les acides palmitique, oléique et stéarique. Cette méthode d'analyse permit d'étudier un grand nombre de corps gras. On retira ainsi par saponification de diverses graisses, des acides nouveaux comme l'acide myristique ⁽⁷⁾, l'acide caprylique ⁽⁸⁾, l'acide caproïque ⁽⁹⁾, l'acide laurique ⁽¹⁰⁾, l'acide arachidique ⁽¹¹⁾.

(1) 1^{er} Mémoire, 5 juillet 1813, *Recueil des travaux de Chevreul*.

(2) 4^e Mémoire, 8 mai 1815.

(3) 4^e Mémoire, 8 mai 1815.

(4) 6^e Mémoire, 26 août 1816.

(5) *C. R. Ac. Sc.*, 1826, p. 1, 2.

(6) *Liebigs Ann.*, 1854, t. 90, p. 126-128.

(7) *Liebigs Ann.*, 1841, t. 37, p. 152-164.

(8) *Liebigs Ann.*, 1844, t. 49, p. 213-231.

(9) *Liebigs Ann.*, 1845, t. 55, p. 78-95.

(10) *Liebigs Ann.*, 1842, t. 41, p. 329-336.

(11) *Liebigs Ann.*, 1854, t. 89, p. 1-11 ; *Ann. Chim. Phys.*, 1856, t. 47 (3), p. 355-359.

L'obtention d'acides et de glycérine par saponification semblait bien montrer que les graisses sont des éthers, cette hypothèse émise par Chevreul « Les corps gras sont des éthers de la glycérine et des acides gras » fut confirmée de façon éclatante par la préparation à partir d'acides et de glycérine de produits semblables à ceux retirés des matières grasses.

En 1837 Pelouze ⁽¹⁾ obtint le premier éther synthétique de la glycérine (éther sulfurique), puis en 1843 avec Gélis ⁽²⁾ il prépara l'éther butyrique analogue à celui retiré de certaines graisses.

Les travaux de Pelouze et Gélis furent complétés par ceux de Berthelot qui a décrit dans sa thèse classique sur la synthèse des corps gras ⁽³⁾ un certain nombre de glycérides synthétiques (acétines, palmitines, stéarines, etc...) préparés par action en tubes scellés des acides sur la glycérine vers 250-270°. Il identifia les éthers ainsi obtenus avec ceux retirés des matières grasses.

Wurtz ⁽⁴⁾ reprenant les travaux de Berthelot et d'Auteurs Anglais ⁽⁵⁾ conclut à l'existence des trois fonctions alcools de la glycérine; elle peut donc fournir des mono-éthers, des di-éther ou des tri-éthers.

La Chimie des corps gras marqua ensuite une période d'arrêt qui ne fut rompue qu'après la découverte de la margarine.

DEUXIÈME PÉRIODE. — *La Chimie des indices de 1877 à 1900.* — L'addition de succédanés aux matières grasses, en particulier l'addition de margarine au beurre amena les chimistes à rechercher diverses méthodes pour déceler la falsification. En 1877 Hehner ⁽⁶⁾ proposa de déterminer le poids des acides insolubles obtenus par saponification de 5 gr. de graisse, il essaya en outre de déterminer rapidement le pourcentage en acide stéarique des corps gras ⁽⁷⁾. Fleishmann et

⁽¹⁾ *C. R. Ac. Sc.*, 1836, t. 3, p. 33-35; 1837, t. 4, p. 366-367.

⁽²⁾ *C. R. Ac. Sc.*, 1843, t. 16, p. 1262-1263.

⁽³⁾ Thèse doct. ès sc. Paris, 1854; *Ann. Chim. Phys.*, 1854, t. 41 (3), p. 216-319.

⁽⁴⁾ *Ann. Chim. Phys.*, 1855, t. 43 (3), p. 492-496.

⁽⁵⁾ *Proceed. Roy. Soc.*, 1854, t. 7, p. 130.

⁽⁶⁾ *Zeits. f. Anal. Chem.*, 1877, t. 16, p. 145-156.

⁽⁷⁾ *Analyst*, 1896, t. 21, p. 316-332.

Vieth ⁽¹⁾, Sachsse ⁽²⁾, Reichert ⁽³⁾ appliquant la méthode de Hehner en particulier au beurre de vache en donnèrent la composition suivante :

Tristéarine et tripalmitine.	68 p. 100
Trioléine	30 p. 100
Acides gras insolubles.	87 p. 100

Koesttorfer ⁽⁴⁾ utilisa ensuite de façon pratique le principe mis en évidence par Chevreul ⁽⁵⁾. « pour saponifier un équivalent d'acide, il faut employer son équivalent de base ».

C'est dans les travaux de Chevreul également, que se trouve l'idée première de l'existence dans les corps gras de certains acides volatils ⁽⁶⁾ entraînaibles par la vapeur d'eau. Salkowski ⁽⁷⁾ et Huntz ⁽⁸⁾ utilisèrent cette découverte en vue de déterminer l'indice d'acidité volatile insoluble. Reichert ⁽⁹⁾ poursuivant les travaux de Salkowski rendit plus général cet indice en dosant l'acidité totale volatile. Ces travaux furent complétés par ceux de Violette ⁽¹⁰⁾ et de Richmond ⁽¹¹⁾. Benedick et Hazura ⁽¹²⁾ essayèrent en employant cette méthode, et la complétant par l'oxydation permanganique en milieu alcalin des acides volatils, de déterminer un indice des acides éthyléniques volatils contenus dans le beurre de vache.

L'existence d'acides non saturés dans les corps gras permet d'utiliser la propriété des acides éthyléniques, de fixer les halogènes (chlore, brome, iode) sur la double liaison en donnant des composés saturés. Cette propriété fut utilisée en vue de déterminer de façon pratique un indice des glycérides éthyléniques contenus dans les

⁽¹⁾ *Zeits. f. anal. Chem.*, 1878, t. 17, p. 287-300.

⁽²⁾ *Zeits. f. anal. Chem.*, 1878, t. 17, p. 151-153.

⁽³⁾ *Zeits. f. anal. Chem.*, 1879, t. 18, p. 68-73.

⁽⁴⁾ *Zeits. f. anal. Chem.*, 1879, t. 17, p. 199-214.

⁽⁵⁾ 4^e mémoire, 8 mai 1815, *Recueil des travaux de Chevreul*.

⁽⁶⁾ 6^e mémoire, 26 août 1816.

⁽⁷⁾ *Zeits. f. anal. Chem.*, 1878, t. 17, p. 151-160.

⁽⁸⁾ *Zeits. f. anal. Chem.*, 1878, t. 17, p. 160-171.

⁽⁹⁾ *Zeits. f. anal. Chem.*, 1879, t. 18, p. 68-78.

⁽¹⁰⁾ *C. R. Ac. Sc.*, 1890, t. 111, p. 345-346.

⁽¹¹⁾ *Analyst*, 1895, t. 20, p. 214-217.

⁽¹²⁾ *Monat. f. Chem.*, 1889, t. 10, p. 356-359.

matières grasses. C'est un Français Cailletet ⁽¹⁾ qui, en 1857, eut le premier l'idée d'une méthode de dosage des liaisons éthyléniques par fixation directe de brome sur les matières grasses, mais c'est à Mills ⁽²⁾ qu'est due l'application pratique de cette méthode. La solution de brome employée par l'auteur français ne peut être conservée sans altération. Mills fit réagir sur le corps dissout dans le sulfure de carbone une solution d'acide hypobromeux en présence d'acide chlorhydrique libérant le brome; il déterminait ensuite colorimétriquement, au bout d'un temps déterminé, la quantité de brome absorbée. Diverses modifications furent ensuite indiquées; ainsi la substitution au sulfure de carbone du tétrachlorure ⁽³⁾, s'émulsionnant moins facilement. C'est à l'Autrichien Hübl ⁽⁴⁾ qu'est due la mise au point de la méthode de Cailletet et la détermination de l'indice d'iode. Cet indice est toujours employé suivant la méthode de cet Auteur. Hübl préféra l'emploi d'une solution alcoolique d'iode et de chlorure mercurique à celui de la solution primitive de brome beaucoup moins stable. Le dosage s'opérait colorimétriquement (l'indice varie avec la température) ⁽⁵⁾. La quantité d'iode absorbée sous forme de chlorure d'iode fut ensuite déterminée par dosage de l'iode non combiné, à l'aide d'une solution titrée de bisulfite de sodium ⁽⁶⁾ puis, le bisulfite fut remplacé par l'hyposulfite.

TROISIÈME PÉRIODE. — *Etude des acides des glycérides par alcoololyse à partir de 1906.* — La méthode d'alcoololyse déjà utilisée par Rochleter ⁽⁷⁾ et dont le mécanisme fut expliqué par Berthelot ⁽⁸⁾ permit de séparer assez facilement les acides constituant les glycérides. Cette méthode est basée sur le principe suivant :

Si l'on met un corps gras en solution dans l'alcool méthylique ou éthylique en présence de petites quantités d'acide minéral (on emploie

⁽¹⁾ C. CAILLETET, *Essai et dosage des huiles*, Paris, 1859 (Lacroix et Baudry).

⁽²⁾ *Journ. Chem. Soc. Ind.* (Transact.), 1883, t. 2, p. 435-438.

⁽³⁾ *Journ. Chem. Soc. Ind.* (Transact.), 1884, t. 3, p. 366-368.

⁽⁴⁾ *Journ. Chem. Soc. Ind.* (Abstracts), 1884, t. 3, p. 641-643.

⁽⁵⁾ *Journ. Chem. Soc. Ind.* (Transact.), 1894, t. 13, p. 614-622.

⁽⁶⁾ *Journ. Ann. d. Chem.*, 1894, t. 16, p. 275-278.

⁽⁷⁾ *Ann. d. Chem.*, 1846, t. 59, p. 266-270.

⁽⁸⁾ *Ann. Chim. Phys.*, 1854, t. 41 (3), p. 311 (216-319).

généralement l'acide chlorhydrique) il se produit une hydrolyse mais l'acide issu de la réaction se fixe sur l'alcool pour donner un éther. Les éthers ainsi obtenus sont séparés par distillation fractionnée sous pression réduite.

Cette réaction a été appliquée par Haller et ses élèves. Ils étudièrent un certain nombre de corps gras, en particulier : le *beurre de coco* ⁽¹⁾, l'*huile de ricin* ⁽²⁾, l'*huile de lin* ⁽³⁾. La *cire du Japon* ⁽⁴⁾ fut également étudiée par cette méthode. Meyer retira de l'*huile de coton* ⁽⁵⁾ outre les acides palmitique et stéarique, de l'acide linoléique. Eldson utilisa également cette méthode dans le but de déterminer la fraude du *beurre de coco* ⁽⁶⁾ par l'*huile de palmiste* ⁽⁷⁾, les résultats furent peu probants, les acides constituant les glycérides de ces deux graisses existant à peu près dans les mêmes proportions.

Cette méthode permit à Grün et Wirth ⁽⁸⁾ d'isoler de 550 kgr. de beurre de vache 40 gr. d'acide décylénique. Outre l'étude des corps gras l'alcoolyse fut employée pour la détermination des constituants des lipéides complexes ⁽⁹⁾.

QUATRIÈME PÉRIODE. — *Etude des glycérides mixtes à partir de 1895.* — La découverte accidentelle de glycérides mixtes amena les chimistes vers 1895 et surtout à partir de 1900, à porter leurs recherches sur la répartition des acides gras dans la molécule glycérique; Bell ⁽¹⁰⁾ isola du beurre de vache, une *dioléostéarine*. Partheil et Férié ⁽¹¹⁾ ont retiré de ce même beurre une *butyropalmitostéarine* décrite également par Blyth et Robertson ⁽¹²⁾. On isola ainsi par la méthode de cristallisations fractionnées dans divers solvants : alcool-

⁽¹⁾ *C. R. Ac. Sc.*, 1906, t. 143, p. 803.

⁽²⁾ *C. R. Ac. Sc.*, 1907, t. 144, p. 462.

⁽³⁾ *C. R. Ac. Sc.*, 1908, t. 146, p. 259.

⁽⁴⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 1911, t. 9, (4), p. 608-615.

⁽⁵⁾ *Chem. Zeit.*, 1907, t. 31, p. 793-794.

⁽⁶⁾ *Analyst*, 1913, t. 38, p. 8-11.

⁽⁷⁾ *Analyst*, 1914, t. 39, p. 78-81.

⁽⁸⁾ *Deuts. Chem. Gesell.*, 1922, t. 55, p. 2197-2205.

⁽⁹⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 1912, t. 11 (4), p. 805-810.

⁽¹⁰⁾ BELL, *Chemistry of foods* d'après LEWKOWISCH and WARBURTON, *Chemical, Technology and analysis of oils Fats Waxes*, 6^e éd., 1926, t. 3, p. 824.

⁽¹¹⁾ *Arch. d. Pharm.*, 1903, t. 241, p. 545-579.

⁽¹²⁾ *Proceed. Chem. Soc.*, 1895, t. 5, p. 5.

acétone, alcool-chloroforme, alcool-éther etc., de l'oléodistéarine du beurre de M'Kany ⁽¹⁾ (point de fusion 44°), et du beurre de cacao ⁽²⁾ (point de fusion 63°). Holde ⁽³⁾ retira de l'huile d'olive de l'oléodimargarine ; du suif de mouton Kreiss et Hafner ⁽⁴⁾ ont retiré une palmitodistéarine, etc.

Les travaux de Klimont sur le beurre de cacao ⁽⁵⁾, la graisse de Bornéo ⁽⁶⁾, de Bömer sur la graisse de porc ⁽⁷⁾, le beurre de coco ⁽⁸⁾, l'huile de palmiste ⁽⁹⁾, d'Amberger sur le beurre de vache ⁽¹⁰⁾, le beurre de cacao ⁽¹¹⁾, la graisse de porc ⁽¹²⁾ ont permis de montrer que les corps gras sont surtout formés de glycérides mixtes, les glycérides homogènes sont l'exception, ainsi on n'a trouvé, par exemple, dans le beurre de vache que 2 p. 100 de trioléine ⁽¹³⁾.

La méthode de séparation des glycérides par cristallisations fractionnées, est très délicate à employer par suite de la structure voisine des corps à séparer ; de plus les difficultés sont accrues par le fait que certains éthers mixtes peuvent se présenter sous deux formes cristallines ayant des points de fusion différents. Cette particularité des glycérides fut mise en évidence par Bömer ⁽¹⁴⁾ ainsi la palmitodistéarine de Bömer présente deux points de fusion, l'un, stable à 57°3, l'autre, instable à 46°7.

Amberger poursuivant l'examen de la graisse de porc ⁽¹⁵⁾ par la

⁽¹⁾ *Chem. Centr.*, 1896, t. 1, p. 608.

⁽²⁾ *Zeits. f. Unt. d. Nahr. Genussm.*, 1902, t. 5, p. 1164.

⁽³⁾ *Deuts. Chem. Gesell.*, 1901, t. 34, p. 2402-2408.

⁽⁴⁾ *Deuts. Chem. Gesell.*, 1903, p. 36, p. 1123-1128.

⁽⁵⁾ *Deuts. Chem. Gesell.*, 1901, t. 34, p. 2636 ; *Monat. f. Chem.*, 1902, t. 23, p. 51-59.

⁽⁶⁾ *Monat. f. Chem.*, 1904, t. 25, p. 929-932.

⁽⁷⁾ *Zeits. f. Unt. d. Nahr. Genussm.*, 1913, t. 25, p. 321-353.

⁽⁸⁾ *Zeits. f. Unt. d. Nahr. Genussm.*, 1920, t. 40, p. 97-151.

⁽⁹⁾ *Zeits. f. Unt. d. Nahr. Genussm.*, 1924, t. 47, p. 61-89.

⁽¹⁰⁾ *Zeits. f. Unt. d. Nahr. Genussm.*, 1924, t. 48, p. 371-389.

⁽¹¹⁾ *Zeits. f. Unt. d. Nahr. Genussm.*, 1924, t. 48, p. 371-389.

⁽¹²⁾ *Zeits. f. Unt. d. Nahr. Genussm.*, 1923, t. 46, p. 276-299.

⁽¹³⁾ *Zeits. f. Unt. d. Nahr. Genussm.*, 1918, t. 35, p. 313-381.

⁽¹⁴⁾ *Zeits. f. Unt. d. Nahr. Genussm.*, 1907, t. 14, p. 90-117 ; t. 17, p. 353-396.

⁽¹⁵⁾ *Zeits. f. Unt. d. Nahr. Genussm.*, 1923, t. 46, p. 276-299.

méthode de cristallisations fractionnées put en donner la composition suivante :

Palmitodistéarine. . .	3 p. 100	point de fusion	62°9
Palmitodioléine . . .	82 p. 100	liquide	
Oléopalmitostéarine . .	11 p. 100	point de fusion.	41°

En employant cette méthode, de Conno et Scopinaro ⁽¹⁾ isolèrent du beurre de vache deux glycérides cristallisés, une *myristodipalmitine* (10 p. 100) et une *myristodistéarine* (4 p. 100).

Outre la méthode de cristallisations fractionnées, certains Auteurs ⁽²⁾ pensèrent pouvoir utiliser la distillation fractionnée sous pression réduite, afin de séparer les glycérides des corps gras. Si les glycérides de poids moléculaires faibles comme la tributyrine peuvent distiller sans altération, il n'en est pas de même de ceux ayant un poids moléculaire élevé, qui souvent sont décomposés ; par suite, cette méthode de recherche n'a pas fourni les résultats que l'on espérait.

Nous tenons à faire remarquer que certaines huiles ne répondent pas à la définition générale des matières grasses, c'est-à-dire qu'on ne peut les considérer comme des éthers des acides gras et de la glycérine ; les travaux de M. André ⁽³⁾ en France, de Tsujimoto ⁽⁴⁾ et, Blackeley ⁽⁵⁾ aux Etats-Unis ont montré que certaines huiles de poissons ne renferment que peu ou pas de glycérides, la plus grande masse de la matière grasse étant formée de carbures, comme le squalène.

Synthèse des glycérides mixtes. — Les synthèses remarquables de Berthelot ne permettent d'obtenir que des glycérides homogènes, c'est-à-dire des glycérides dans lesquels les trois fonctions alcooliques de la glycérine sont éthérifiées par le même acide. A partir de 1900 les chimistes essayèrent d'obtenir des glycérides mixtes dans le but d'identifier les glycérides naturels qui avaient été isolés des matières grasses.

⁽¹⁾ *Ann. Chim. Ital.*, 1929, t. 48, p. 46-50.

⁽²⁾ *Chem. Soc. (Transact)*, 1909, t. 95, p. 853-861 ; *Zeits. f. Nahr. Genussm.*, 1920, t. 40, p. 97-151.

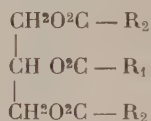
⁽³⁾ *Bull. Sc. Pharm.*, 1920, t. 27, p. 153-158.

⁽⁴⁾ *Journ. Ind. Eng. Chem.*, 1916, t. 8, p. 889-896.

⁽⁵⁾ *Journ. Ind. Eng. Chem.*, 1917, t. 9, p. 1099-1101.

C'est à Grün et ses élèves ⁽¹⁾ que l'on doit la première synthèse de ces composés par action sur les chlorhydrines glycériques de chlorures d'acides gras. En plus de l'obtention de ces éthers mixtes, les chimistes essayèrent de déterminer la position des acides étherifiant la molécule glycérique, en vue d'identifier ensuite parfaitement les glycérides naturels, par exemple : voir si une distéarooléine isolée d'un corps gras est une α - α -distéaro- β -oléine ou une α - β -distéaro- α -oléine.

C'est dans ce but que Grün poursuivit ses travaux. Il prépara à l'aide d'un procédé particulièrement élégant les β -monoglycérides en faisant agir sur l' α - α -dichlorhydrine un chlorure d'acide gras ⁽²⁾, il obtint un triglycéride dihalogéné, cet éther hydrolysé par le nitrite d'argent entre 110° et 120° se transforme en monoglycéride. En faisant réagir sur ce β monoglycéride un chlorure d'acide il était facile d'obtenir un triglycéride de la forme :



C'est à Fischer que l'on doit la préparation des monoglycérides α par action sur l'acétone-glycérine d'un chlorure d'acide gras en présence de quinoléine ⁽³⁾. A partir de cet α -monoglycéride on a pu préparer un grand nombre de glycérides mixtes ; ceux-ci furent étudiés en particulier par Amberger ⁽⁴⁾, Bömer ⁽⁵⁾, Whitby ⁽⁶⁾ et surtout par Fairbourne ⁽⁷⁾ qui mit au point la préparation des α -monoglycérides.

MÉTHODE DE HILDITCH. — Comme on l'a vu la méthode de séparation des glycérides par cristallisations fractionnées ne peut donner que des

⁽¹⁾ *Deuts. Chem. Gesell.*, 1907, t. 40, p. 1778-1792 ; 1909, t. 42, p. 3751-3759 ; 1910, t. 43, p. 1288-1291.

⁽²⁾ *Deuts. Chem. Gesell.*, 1912, t. 45, p. 3420-3426.

⁽³⁾ *Deuts. Chem. Gesell.*, 1895, t. 28, p. 1167-1170 ; 1920, t. 53, p. 1589-1633.

⁽⁴⁾ *Zeits. f. Unt. d. Nahr. Genussm.*, 1923, t. 46, p. 276-299 ; *Biochem. Zeit.*, 1922, t. 130, p. 252-266.

⁽⁵⁾ *Zeits. f. Unt. d. Nahr. Genussm.*, 1913, t. 25, p. 354-396.

⁽⁶⁾ *Chem. Soc.*, 1926, t. 129, p. 1458-1465.

⁽⁷⁾ *Chem. Soc.*, 1926, t. 129, p. 3148-3152 ; 1929, t. 132, p. 129-135, 1151-1153, 2232-2235 ; 1930, t. 133, p. 369-380.

résultats partiels. La nouvelle méthode proposée par Hilditch apporte à la précédente une aide précieuse et a augmenté nos connaissances sur la constitution des corps gras ; cette méthode est basée sur la réaction bien connue d'oxydation des liaisons éthyléniques par le permanganate de potassium.

Elle avait primitivement pour objet de déterminer la position des doubles liaisons dans les acides éthyléniques de poids moléculaires élevée ⁽¹⁾. Le permanganate de potassium oxyde et coupe les acides éthyléniques en fournissant pour l'acide oléique par exemple, de l'acide azélaïque ($\text{CO}^2\text{H} - (\text{CH}^2)^7 - \text{CO}^2\text{H}$) et de l'acide pèlargonique ($\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^7 - \text{CO}^2\text{H}$). Examinant les produits de la réaction on peut en déduire la position de la double liaison ; dans le cas particulier choisi on voit que celle-ci se trouve en (9-10).

La méthode d'oxydation permanganique fut appliquée ensuite à l'étude des graisses animales et végétales ⁽²⁾. Elle repose sur le principe suivant :

Par oxydation permanganique des matières grasses en solution acétonique, les glycérides formés entièrement d'acides saturés restent inaltérés, mais tout glycéride contenant au moins une molécule d'acide éthylénique est oxydé à l'endroit de la double liaison : ainsi une *distéarooléine* donnera naissance à une *distéaroazélaïne* et à de l'acide *pèlargonique*.

Cette méthode générale fut appliquée par Hilditch et ses Collaborateurs à l'étude des : *Huiles de palmiste* ⁽³⁾, *de coco* ⁽³⁾, *de palme* ⁽⁴⁾, *du beurre de cacao* ⁽⁵⁾, *du suif de mouton* ⁽⁶⁾, *de l'huile de kosum* ⁽⁷⁾, *des beurres de vache de la Nouvelle-Zélande* ⁽⁸⁾ *et d'Angleterre* ⁽⁹⁾, *du beurre de buffle* ⁽¹⁰⁾, *des huiles de baleine et de poissons* ⁽¹¹⁾.

⁽¹⁾ *Journ. Chem. Soc. Ind.* (Transact), 1925, t. 44, p. 43-47.

⁽²⁾ *Chem. Soc.*, 1927, t. 130, p. 3106-3117.

⁽³⁾ *Journ. Chem. Soc. Ind.* (Transact), 1928, t. 47, p. 261-269.

⁽⁴⁾ *Journ. Chem. Soc. Ind.* (Transact), 1930, t. 49, p. 363-369.

⁽⁵⁾ *Journ. Chem. Soc. Ind.* (Transact), 1929, t. 48, p. 41-46.

⁽⁶⁾ *Journ. Chem. Soc. Ind.* (Transact), 1929, t. 48, p. 46-50.

⁽⁷⁾ *Journ. Chem. Soc. Ind.* (Transact), 1929, t. 48, p. 281-286.

⁽⁸⁾ *Analyst*, 1929, t. 54, p. 75-96

⁽⁹⁾ *Biochem. Journ.*, 1930, t. 14, p. 1098-1130 ; 1931, t. 35, p. 507-522.

⁽¹⁰⁾ *Analyst*, 1931, t. 56, p. 161-170.

⁽¹¹⁾ *Journ. Chem. Soc. Ind.* (Transact), 1928, t. 47, p. 105-111 ; 1929, t. 48, p. 365-368.

Les résultats de leurs travaux montrent :

1° Que les graisses végétales sont en général beaucoup plus riches en glycérides éthyléniques que les graisses animales.

2° Qu'il existe un rapport à peu près constant entre les glycérides saturés et les glycérides éthyléniques dans les graisses végétales ⁽¹⁾.

Les auteurs anglais essayèrent d'appliquer la méthode d'oxydation à la recherche des falsifications ⁽²⁾ sans toutefois obtenir de résultats satisfaisants.

La méthode de Hilditch semble ouvrir de nouveaux horizons à la chimie des corps gras, en la prenant pour base nous nous sommes proposés de l'appliquer à l'analyse de : l'huile de ricin officinale, des beurres de cacao, de Karité, d'Illipé et du beurre de vache.

⁽¹⁾ *Biochem. Journ.*, 1930, t. 24, p. 266-290.

⁽²⁾ *Analyst*, 1930, t. 55, p. 75-89.

CHAPITRE I

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE QUELQUES ÉTHERS AZÉLAÏQUES

Ce chapitre comprend la préparation et l'étude d'éthers nouveaux de l'acide azélaïque et de la glycérine. Certains ont été utilisés pour caractériser les éthers azélaïques retirés après oxydation des matières grasses.

Ether α -azélaïque de l'aldéhyde hydroxypyruvique.

β -Monoazélaïne.

α - α -Distéaro- β -azélaïne.

α - β -Distéaro- α -azélaïne.

α - α -Dipalmito- β -azélaïne.

α - β -Dipalmito- α -azélaïne.

β -Monostéaro- α - α -diazélaïne.

β -Palmito- α - α -diazélaïne.

Triazélaïne neutre d'éthyle.

Triazélaïne neutre de glycéryl.

I. — Ether α -azélaïque de l'aldéhyde hydroxypyruvique



P. M. : 258.

Nous avons obtenu cet éther par oxydation permanganique de la monooléine α en solution acétonique suivant la méthode de Hilditch.

A) Préparation de la monooléine α .

B) Oxydation de la monooléine et transformation en éther α -azélaïque de l'aldéhyde hydroxypyruvique.

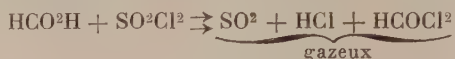
A. PRÉPARATION DE LA MONOOLÉINE. — Ce glycéride a été obtenu par action du chlorure d'oléyle sur l'acétoneglycérine ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ *Deuts. chem. Gesell.*, 1895, t. 28, p. 1167-1170 ; 1920, t. 53, p. 1589-1633 ; *Chem. Soc.*, 1929, t. 132 (2), p. 2232-2235.

1° *Préparation du chlorure de l'acide oléique.* — Ce produit a été préparé par action du chlorure de thionyle sur l'acide oléique.

Acide oléique 57 gr.
Chlorure de thionyle. . . . 100 cm³

Le chlorure de thionyle est ajouté lentement en agitant continuellement ; il se produit un dégagement abondant de vapeurs, on laisse en contact ensuite 10 à 12 heures. L'excès de chlorure de thionyle est éliminé par addition d'acide formique ajouté très lentement ; la masse est agitée mécaniquement, il y a production d'un dégagement gazeux très irritant. L'acide formique réagit en effet sur le chlorure de thionyle d'après la réaction :



Vu les proportions d'acide oléique et de chlorure de thionyle employés on a ajouté :

Acide formique. 15 cm³

Lorsque le dégagement gazeux est terminé on recueille le chlorure d'oléyle brut et on le purifie par distillation sous pression réduite, il passe à 220-225° sous 15 mm. un produit huileux jaune qui est le chlorure d'acide oléique. Le chlorure d'oléyle est un liquide jaune s'hydrolysant rapidement au contact de l'air humide en régénérant l'acide oléique et l'acide chlorhydrique. On doit le conserver en flacon bien sec.

N. B. Ce chlorure a été obtenu également par action sur l'oléate de soude sec du chlorure de thionyle ; il est nécessaire dans ce cas de refroidir le ballon dans lequel s'effectue la réaction, celle-ci étant très vive ; le chlorure de thionyle est ajouté par petites fractions (1).

2° *Préparation de l'acétone-glycérine.* — L'acétone-glycérine (2) a été préparée de la façon suivante :

100 gr. de glycérine Codex sont agités jusqu'à complète dissolution avec 650 cm³ d'acétone ordinaire contenant 1 p. 100 en volume d'acide chlorhydrique ($d = 1,17$).

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 46, p. 275-284.

(2) *Deuts. chem. Gesell.*, 1895, t. 28, p. 1167-1170 ; *Chem. Soc.*, 1915, t. 107, p. 337-351.

Après 24 heures la solution est neutralisée avec du carbonate de calcium fraîchement préparé ; le produit est ensuite filtré. La solution claire est alors agitée avec du chlorure de calcium sec pulvérisé afin d'éliminer l'excès de glycérine, il y a formation d'un complexe sirupeux dense ; on ajoute du chlorure de calcium jusqu'à ce qu'il tombe en poudre dans le fond du ballon dans lequel a lieu la réaction. On laisse en contact 24 heures. La liqueur surnageante, solution d'acétone-glycérine dans l'acétone est décantée puis distillée sous pression réduite. L'acétone-glycérine passe à 88° sous 15 mm. Rendement 85 p. 100.

L'acétone-glycérine outre son point d'ébullition répond aux constantes suivantes :

Densité à 15°	1,0727
Indice de réfraction (18°)	1,4282

3° *Synthèse de la monooléine α* . — La monooléine α a été préparée suivant le mode opératoire indiqué par Fischer (*loc. cit.*) et modifié par Fairbourn (*loc. cit.*).

12 gr. de chlorure d'oléyle sont versés lentement en agitant dans un mélange de 5 gr. 20 d'acétone-glycérine et de 5 gr. 8 de quinoléine (On a soin d'éviter toute élévation trop forte de température, aussi opère-t-on cette addition en maintenant le ballon dans lequel a lieu la réaction dans l'eau glacée). Le produit de la réaction est laissé en repos 48 heures. La liqueur est alors additionnée de 100 cm³ d'éther. La solution est lavée ensuite avec une solution environ N/10 d'acide sulfurique qui fait passer la quinoléine en solution aqueuse, on lave ensuite à l'eau distillée puis avec une solution à 1 p. 100 de bicarbonate de potassium qui élimine sous forme d'oléate l'excès d'acide oléique. On lave à nouveau la solution à l'eau distillée puis on la sèche sur du sulfate de sodium anhydre.

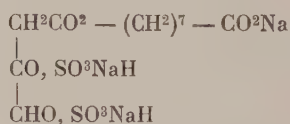
La solution éthérée est agitée alors pendant 1/4 d'heure avec 50 cm³ d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) ; on doit éviter une élévation trop brutale de la température. L'acide chlorhydrique hydrolyse la combinaison oléine-acétone et met en liberté la monooléine.

La monooléine α se présente sous forme d'une huile restant facilement en surfusion, elle cristallise entre 15 et 20° ; cristallisée, elle fond à 21° ; elle est soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool.

B. OXYDATION DE LA MONOOLÉINE ET TRANSFORMATION EN ÉTHER α -AZÉLAÏQUE DE L'ALDÉHYDE HYDROXYPYRUVIQUE. — Cette oxydation a été effectuée suivant la technique indiquée par Hilditch (*loc. cit.*). Nous avons employé :

Monooléine α	25 gr.
Permanganate de sodium. . . .	50 gr.
Acétone	250 cm ³

On dissout la monooléine dans l'acétone maintenue à une température voisine de l'ébullition. On ajoute alors lentement et en agitant en l'espace d'une heure et demie environ le permanganate de sodium. On maintient à l'ébullition à reflux pendant une demi-heure environ, puis on distille l'acétone et on sèche le résidu dans le vide. On obtient ainsi une poudre colorée en brun qui est un mélange de bioxyde de manganèse colorant la masse et de sel de sodium de l'éther azélaïque. Ce produit est alors versé par petites quantités dans 300 cm³ d'une solution froide de bisulfite de sodium à 10 p. 100. Le bisulfite de sodium a pour but de transformer le bioxyde de manganèse en sulfate soluble, la solution devient alcaline par mise en liberté de soude (Il faut éviter toute élévation de température et avoir soin de rester en liqueur faiblement acide ou neutre, le produit obtenu est peu stable et s'hydrolyse facilement). Il y a formation de sulfate de manganèse soluble et il se précipite un produit blanc insoluble qui est la *combinaison bisulfitique du sel de sodium de l'éther α -azélaïque de l'aldéhyde hydroxypyruvique*.



Ce précipité est recueilli, lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne décolorent plus l'eau iodée.

Cette combinaison bisulfitique traitée par une solution à 20 p. 100 d'acide sulfurique, épuisée à l'éther, cède à celui-ci un produit huileux jaune à réaction acide, c'est l'éther α -azélaïque correspondant à la combinaison bisulfitique.

PROPRIÉTÉS. — Cet éther se présente sous la forme d'un produit huileux, de densité inférieure à celle de l'eau ($d_{15} = 0,992$) soluble

dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, insoluble dans l'eau. Cet éther acide s'hydrolyse très facilement. Nous l'avons conservé à l'état de combinaison bisulfite. L'éther azélaïque colore en violet la fuchsine bisulfitée (réactif de Schiff).

Détermination du poids moléculaire. — Cette opération a été effectuée :

1° par acidimétrie à l'aide d'une solution N/1 de potasse ;

2° par saponification à l'aide d'une solution N/1 alcoolique de potasse.

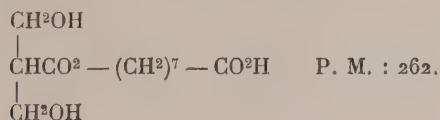
Dans la première opération pour une prise d'essai de 2 gr. 1445 nous avons employé 8 cm³ 2 de potasse alcoolique N/1 ce qui correspond à un poids moléculaire de 261,52 (théorie 258).

Dans la seconde opération pour la même prise d'essai nous avons employé 16 cm³ 6 de potasse N/1 ce qui correspond à un poids moléculaire de 258,3 (théorie 258).

Dosage du sodium dans la combinaison bisulfite. — Le sodium a été dosé après calcination sous forme de sulfate. Pour une prise d'essai de 3 gr. 214 nous avons trouvé un poids de sulfate de sodium de 1,005 (théorie 1,010).

Le sel de sodium de l'éther α -azélaïque est soluble dans l'eau chaude, il cristallise par refroidissement, mais il a tendance à s'hydrolyser ; le sel de lithium est soluble dans l'alcool.

β -Monoazélaïne.



Nous avons suivi pour la préparation de ce glycéride la méthode indiquée par Whitby ⁽¹⁾. En faisant réagir sur l'épichlorhydrine de la glycérine le chlorure d'oléyle, nous avons obtenu l' α - α -dichloro- β -oléïne qui hydrolysée par le nitrite d'argent ⁽²⁾ après oxydation permanganique a conduit à la β -monoazélaïne.

⁽¹⁾ *Chem. Soc.*, 1926, t. 129 (1), p. 1458-1465.

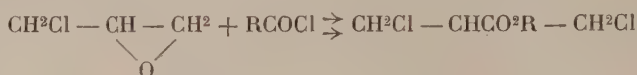
⁽²⁾ *Deuts. chem. Gesell.*, 1907, t. 40, p. 1792-1801.

1° Préparation de la β -monooléo- α - α -dichlorhydrine.

2° Transformation par oxydation permanganique de la β -monooléodichlorhydrine en β -monoazélaodichlorhydrine.

3° Hydrolyse de la β -monoazélaodichlorhydrine par le nitrite d'argent.

A. PRÉPARATION DE LA β -MONOOLÉO- α - α -DICHLORHYDRINE. — Les triglycérides dihalogènes peuvent être préparés non seulement par l'action des chlorures d'acides sur les dichlorhydrines mais aussi sur l'épichlorhydrine (Whitby, *loc. cit.*). D'après la réaction



c'est cette réaction que nous avons appliquée.

A 34 gr. 8 de chlorure d'oléyle on ajoute, par petites fractions et en agitant, 12 gr. d'épichlorhydrine de la glycérine. La réaction est assez vive. Le mélange est chauffé à 100° pendant 1 heure dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, puis laissé en repos 24 heures. La liqueur est reprise par l'éther, lavée avec une solution à 5 p. 100 de bicarbonate de potassium, puis à l'eau distillée. Nous avons obtenu par évaporation de l'éther un produit huileux, soluble dans l'alcool, l'éther. La β -oléodichlorhydrine s'hydrolyse facilement (Indice d'iode = 32,3).

B. OXYDATION PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM TRANSFORMATION EN α - α -DICHLORO- β -AZÉLAÏNE. — Nous avons suivi la méthode déjà décrite. Nous avons employé :

β -Oléo- α - α -dichlorhydrine	25 gr.
Permanganate de potassium	50 gr.
Acétone	250 cm ³

Après oxydation nous avons obtenu un produit liquide, jaune, acide, soluble dans les lessives alcalines, l'éther, l'alcool, l'acétone, insoluble dans l'eau, c'est l' α - α -dichloro- β -azélaïne.

Détermination du poids moléculaire. — Cette opération a été effectuée par acidimétrie; pour une prise d'essai de 1 gr. 251 il a été employé 8 cm³ 3 de potasse N/2 ce qui correspond à un poids moléculaire de 300,1 (théorie 300).

C. TRANSFORMATION DE L' α - α -DICHLORO- β -AZÉLAÏNE EN β -MONOAZÉLAÏNE.

— Nous avons appliqué la méthode d'hydrolyse indiquée par Grün (*loc. cit.*) en opérant de la façon suivante :

4 gr. d' α - α -dichloro- β -monoazélaïne sont chauffés dans un ballon à la température de 105° pendant 10 heures avec 2 gr. de nitrite d'argent. La masse se liquéfie et noircit, il y a dégagement de vapeurs nitreuses. Après refroidissement le produit est extrait à l'éther qui abandonne par évaporation un produit huileux purifié ensuite dans l'éther de pétrole ; nous avons obtenu finalement la β -monoazélaïne.

PROPRIÉTÉS. — La β -monoazélaïne est une huile jaune épaisse, sa densité est inférieure à celle de l'eau. Elle est soluble dans l'acool, l'acétone, l'éther, insoluble dans le benzène et l'éther de pétrole.

Nous n'avons pu la distiller sans décomposition même sous pression réduite. La β -monoazélaïne n'a pu être conservée longtemps elle s'hydrolyse en effet très rapidement.

Détermination du poids moléculaire. — Cette opération a été effectuée :

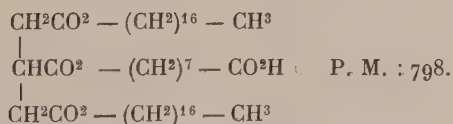
1° par un titrage acidimétrique à l'aide de potasse alcoolique N/10 ;

2° par saponification à l'aide de potasse alcoolique N/10.

Dans la première opération pour une prise d'essai de 0 gr. 9845 nous avons utilisé 37 cm³ 6 de potasse N/10 ce qui correspond à un poids moléculaire de 261,8 (théorie 262).

Dans la deuxième opération pour une prise d'essai de 0 gr. 5105 nous avons employé 38 cm³ 7 de potasse alcoolique N/10 ce qui correspond à un poids moléculaire de 263,8 (théorie 262).

α - α -Distéaro- β -azélaïne.



PRÉPARATION. — Ce glycéride a été obtenu par oxydation permanganique de l' α - α -distéaro- β -oléïne.

1° *Préparation de l' α - α -distéaro- β -oléine.* — Nous avons fait réagir en tube scellé à la température de 120-130° pendant 6 heures deux molécules de stéarate d'argent sur la β -oléo- α - α -dichlorhydrine obtenue précédemment. La masse est ensuite épuisée par l'alcool bouillant qui abandonne par refroidissement les cristaux de α - α -distéaro- β -monooléine fondant à 61-62° (Fritzweiler 63° (1)). Rendement 80 p. 100.

2° *Oxydation de l' α - α -distéaro- β -oléine, transformation en α - α -distéaro- β -azélaïne.* — L'oxydation a été effectuée suivant la méthode habituelle de Hilditch.

α - α -Distéaro- β -Oléine	10 gr.
Permanganate de potassium pulv.	40 gr.
Acétone	100 cm ³

L' α - α -distéaro- β -azélaïne brute est purifiée par cristallisations dans l'alcool à 95°.

PROPRIÉTÉS. — Ce glycéride se présente sous forme de microcristaux fondant à 67° (bloc Maquenne). Il est insoluble dans l'eau, le benzène, peu soluble dans l'alcool froid, l'acétone froid, soluble dans l'alcool bouillant et l'acétone bouillant où il cristallise par refroidissement, très soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Le sel de sodium est insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau bouillante.

L' α - α -distéaro- β -azélaïne offre une particularité intéressante due à la présence dans sa molécule de l'acide azélaïque diacide, de poids moléculaire relativement faible et de propriétés acides plus accentuées que celles de l'autre acide constituant. Ces caractères permettaient de penser qu'il était possible d'enlever facilement par saponification partielle l'acide azélaïque, c'est ce que nous avons constaté (2). Traitée par une lessive alcaline en quantité déterminée (carbonate de sodium, lessive de soude) la distéaro- β -azélaïne est saponifiée partiellement, l'acide azélaïque est enlevé à la molécule et il reste surnageant la

(1) *Zeits. f. Unt. d. Nahr. Genussm.*, 1902, t. 5, p. 1164.

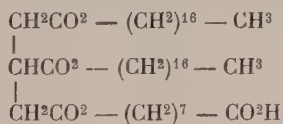
(2) *C. R. Ac. Sc.*, 1931, t. 192, p. 1240-1241.

solution alcaline un produit blanc neutre composé pour une molécule de glycérine de deux molécules d'acide stéarique c'est l' α - α -distéarine.

2 gr. de distéaro- β -azélaïne dissous dans 50 cm³ d'éther sont neutralisés exactement par une solution alcoolique de potasse. Après neutralisation nous avons ajouté le même volume de la solution de potasse, soit pour une molécule de glycéride azélaïque, deux molécules de potasse. La liqueur alcaline est portée à l'ébullition pendant 6 heures, puis abandonnée au refroidissement. La solution filtrée laisse sur le filtre l'azélate neutre de potassium correspondant à la quantité théorique d'acide azélaïque contenu dans le glycéride (trouvé 0,659 ; théorie 0,661). La solution étherée est recueillie, lavée à l'eau distillée puis séchée sur du sulfate de sodium anhydre. L'éther évaporé laisse un produit blanc qui après purification dans l'alcool est identifié à l' α - α -distéarine, point de fusion trouvé 72° (E. Fischer et E. Pfähler ⁽¹⁾ 75°, Brömig ⁽²⁾ 73°).

Détermination du poids moléculaire. — Le poids moléculaire est déterminé par acidimétrie à l'aide d'une solution alcoolique N/10 de potasse ; pour une prise d'essai de 1 gr. 152 nous avons utilisé 14 cm³ 8 de potasse alcoolique ce qui correspond à un poids moléculaire de 794 (Théorie 798).

α - β -Distéaro- α -Azélaïne.



PRÉPARATION. — Cet éther a été obtenu par oxydation de l' α - β -distéaro- α -oléïne suivant la technique déjà employée :

1° Préparation de l' α - β -distéaro- α -oléïne.

2° Oxydation de l' α - β -distéaro- α -oléïne : transformation en l'éther azélaïque correspondant.

⁽¹⁾ *Deuts. chem. Gesell.*, 1920, t. 53, p. 1606-1621.

⁽²⁾ *Biochem. Zeit.*, 1922, t. 130, p. 252-266.

I. PRÉPARATION DE L' α - β -DISTÉARO- α -OLÉINE. — a) *Préparation de l' α -monooléine* (Fischer) ⁽¹⁾. — Nous avons suivi le mode opératoire indiqué précédemment lors de la préparation de l'éther α -azélaïque de l'aldéhyde hydroxypyruvique.

b) *Préparation de l' α - β -distéaro- α -oléine*. — Cet éther a été préparé suivant la technique de Amberger et Wieschahn ⁽²⁾ :

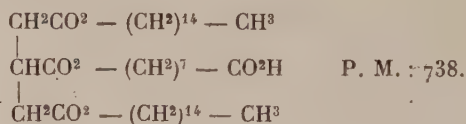
2 gr. de monooléine α sont dissous dans 10 cm³ de chloroforme. On ajoute ensuite lentement en agitant 3 gr. 50 de chlorure de stéaryle puis 1 gr. 50 de pyridine dissoute dans 20 cm³ de chloroforme. Le mélange est abandonné 48 heures à la température du laboratoire. La solution est lavée avec quelques centimètres cubes d'une solution d'acide sulfurique environ N/10, puis à l'eau distillée et à l'aide d'une solution à 1 p. 100 de bicarbonate de sodium pour éliminer l'excès d'acide stéarique. Le chloroforme abandonne par évaporation l' α - β -distéaro- α -oléine, qui, après purification dans l'alcool à 95° fond à 62-63°.

II. OXYDATION DE L' α - β -DISTÉARO- α -OLÉINE : TRANSFORMATION EN α - β -DISTÉARO- α -AZÉLAÏNE. — Nous avons opéré dans les mêmes conditions que dans le cas de l' α - α -distéaro- β -oléine.

PROPRIÉTÉS. — Ce glycéride fond à 67° comme l' α - α -distéaro- β -azélaïne, comme ce dernier glycéride il peut être soumis à la saponification partielle.

N. B. Le mélange des deux éthers azélaïques précédents fond vers 60°.

α - α -Dipalmito- β -azélaïne.



⁽¹⁾ *Deuts. chem. Gesell.*, 1920, t. 53, p. 1606-1621.

⁽²⁾ *Zeits. f. Unt. d. Nahr. Genussm.*, 1923, t. 46, p. 276-299.

Ce glycéride provient de l'oxydation permanganique de l'éther oléique correspondant.

PRÉPARATION. — 1° Préparation de l' α - α -dipalmito- β -oléine.

2° Oxydation permanganique de cet éther.

I. PRÉPARATION DE L' α - α -DIPALMITO- β -OLÉINE.

a) *Préparation de la dipalmitine- α - α* (Whitby) ⁽¹⁾. — Nous avons fait agir en quantité théorique sur l' α - α -dichlorhydrine de la glycérine le palmitate d'argent à 110-120° pendant 10 heures. La masse ensuite épuisée par l'alcool bouillant cède à celui-ci la dipalmitine, cristallisant par refroidissement. Rendement théorique.

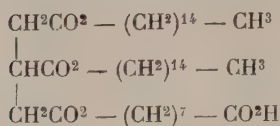
b) *Préparation de l' α - α -dipalmito- β -oléine*. — 13 gr. de dipalmitine- α - α sont dissous dans 60 cm³ de chloroforme en présence de 5 gr. de quinoléine, on ajoute alors lentement en agitant 6 gr. de chlorure d'oléyle (On doit éviter toute élévation trop forte de la température du mélange, aussi celui-ci est-il maintenu dans l'eau glacée). La liqueur est ensuite abandonnée 24 heures à la température du laboratoire. La solution est lavée avec quelques centimètres cubes d'une solution environ N/10 d'acide sulfurique qui enlève la quinoléine à l'état de sulfate, puis à l'aide d'une solution à 1 p. 100 de bicarbonate de potassium qui a pour but d'éliminer l'excès d'acide oléique non combiné. La solution chloroformique est distillée sous pression réduite. Le résidu repris par l'alcool bouillant abandonne par refroidissement des cristaux micacés de dipalmito- β -oléine.

II. OXYDATION PERMANGANIQUE DE L' α - α -DIPALMITO- β -OLÉINE : TRANSFORMATION EN α - α -DIPALMITO- β -AZÉLAÏNE. — Cette oxydation s'est effectuée suivant la méthode habituelle.

PROPRIÉTÉS. — La dipalmito- β -azélaïne se présente en petits cristaux fondant à 62° ; elle présente les mêmes propriétés que l'éther stéarique correspondant.

⁽¹⁾ *Chem. Soc.*, 1926, t. 129, p. 1458-1465.

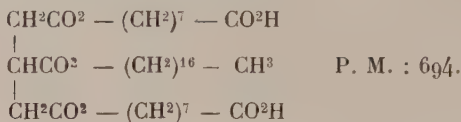
α - β -Dipalmito- α -azélaïne.



Ce glycéride a été préparé de façon analogue à l'éther stéarique correspondant.

N. B. Le mélange des deux dipalmito-azélaïnes fond vers 54°.

β -Stéaro- α - α -diazélaïne.



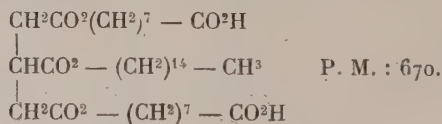
Ce glycéride a été préparé par oxydation de l' α - α -dioléo- β -stéarine suivant la technique habituelle.

PROPRIÉTÉS. — La β -stéaro- α - α -diazélaïne se présente en paillettes micacées fondant à 61° (bloc Maquenne). Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 95°, très soluble dans l'éther et le chloroforme.

Le sel neutre de sodium est peu soluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'eau bouillante. Les sels de lithium sont solubles dans l'alcool.

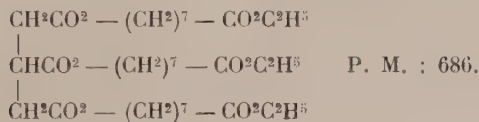
Le poids moléculaire a été déterminé par acidimétrie en présence de phénolphthaléine comme indicateur.

β -Monopalmito- α - α -diazélaïne.



Cet éther s'obtient de la même façon que l'éther stéarique précédent. Ce glycéride se présente en petits cristaux micacés fondant à 57°.

Ether triéthylique de la triazélaïne.



PRÉPARATION. — Nous avons obtenu cet éther par action de l'iodure d'éthyle sur le triazélaïne neutre de potassium.

Triazélaïne.	20 gr.
Solution alcoolique de potasse.	q. s. pour obtenir la neutralité en présence de phénolphtaléïne.
Iodure d'éthyle	25 gr.

Le mélange est chauffé 5 heures au bain-marie, il précipite de l'iodure de potassium. L'excès d'iodure d'éthyle et l'alcool sont éliminés par distillation sous pression réduite. Le résidu repris par l'éther est lavé à l'eau distillée puis séché sur du sulfate de sodium anhydre et évaporé dans le vide sulfurique. Nous avons obtenu finalement un liquide jaune fluorescent qui est le *triazélaïne neutre d'éthyle*.

PROPRIÉTÉS. — Le triazélaïne neutre d'éthyle est un corps huileux d'odeur alliagée, légèrement fluorescent, de densité inférieure à celle de l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

Par distillation à la pression ordinaire cet éther se décompose, il se dégage des vapeurs âcres, il reste dans le ballon un produit caoutchouteux de réaction faiblement acide.

Nous avons essayé de distiller le triazélaïne triéthylique sous pression réduite. Sous un vide de 17 mm. et pour une prise d'essai de 18 gr. il passe :

à 90°, 3 gr. 75 d'un produit liquide très mobile, incolore, neutre, d'odeur faible, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther ;

puis à 160°-165°, 6 gr. 217 d'un nouveau liquide d'odeur âcre, très faiblement acide.

Il reste dans le ballon une masse brune caoutchouteuse.

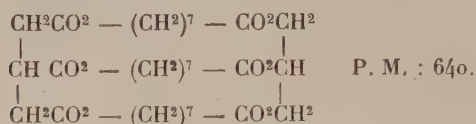
Nous n'avons pas étudié ces différents produits.

Le triazélaïne triéthylique ne peut se distiller sans décomposition

ainsi d'ailleurs que la triazélaïne dans les conditions où nous avons opéré.

Détermination du poids moléculaire. — Nous avons effectué cette opération par saponification à l'aide d'une solution alcoolique N/2 de potasse ; pour une prise d'essai de 0 gr. 548 nous avons utilisé 9 cm³ 6 de potasse N/2 ce qui correspond à un poids moléculaire de 684 (théorie 686).

Triazélaïne neutre de glycéryl.



PRÉPARATION. — Nous avons préparé cet éther neutre en chauffant au bain d'huile à 165° le mélange suivant :

Azélate acide de sodium.	20 gr.
Epichlorhydrine de la glycérine	20 gr.

Il se produit vers 70-80° un bouillonnement, le thermomètre monte à 117-118° (il distille de l'épichlorhydrine) puis ensuite la température s'élève jusqu'à 165° ; nous avons maintenu cette température pendant 10 heures. La masse est ensuite reprise, après refroidissement, par 150 cm³ d'eau distillée chaude afin de dissoudre l'azélate acide de sodium n'ayant pas réagi. Après neutralisation par la soude et agitation avec l'éther nous avons vu se former par décantation trois couches :

- a) une couche inférieure très dense neutre formée par le triazélaïne de glycéryl ;
- b) une couche aqueuse renfermant l'azélate et le triazélaïne neutre de sodium ;
- c) une couche étherée renfermant l'épichlorhydrine n'ayant pas réagi et un peu de triazélaïne.

La couche huileuse est lavée plusieurs fois par décantation (Rendement 35 p. 100).

PROPRIÉTÉS. — Le triazélaïne neutre de glycéryl se présente sous forme d'une huile neutre épaisse qui même refroidie à -10° ne cristallise pas.

Ce glycéride est soluble dans l'alcool et l'acétone, insoluble dans l'eau, l'éther, le benzène et l'éther de pétrole. Son poids moléculaire déterminé par saponification est de 638,2 (Théorie 640).

CHAPITRE II

COMPOSITION D'UNE HUILE DE RICIN OFFICINALE ÉTUDE DE LA TRIAZÉLAÏNE ⁽¹⁾. OXYDATION DE L'ACIDE DIOXYSTÉARIQUE

L'huile de ricin formée presque uniquement de glycérides éthyléniques est particulièrement intéressante à étudier par la méthode de Hilditch ; elle renferme outre l'acide ricinoléique isolé par Bussy et Lecanu (*loc. cit.*), de l'acide dioxystéarique découvert par ces deux auteurs et des traces d'acide stéarique (Haller, *loc. cit.*). L'acide dioxystéarique peut exister dans l'huile en proportions très variables (Haller, *loc. cit.* ; Julliard ⁽²⁾). La composition de l'huile serait telle d'après les travaux récents de Heiduschka et Kirsten ⁽³⁾ que les acides issus de la saponification seraient formés de :

Acide dioxystéarique	1,4 p. 100
Acide stéarique	3,6 p. 100
Acide oléique	7,2 p. 100
Acide linoléique	1,4 p. 100
Acide ricinoléique	86,4 p. 100

Or, nous savons que les acides éthyléniques ci-dessus donnent, par oxydation permanganique, de l'acide azélaïque ; il semble *a priori* qu'en oxydant l'huile de ricin officinale d'après la technique indiquée par Hilditch nous devions obtenir surtout de la triazélaïne, c'est ce résultat que nous avons obtenu. D'autre part, nous avons préparé synthétiquement la triazélaïne en faisant agir l'azélate acide de sodium sur l'épichlorhydrine de la glycérine, et, comparant les produits obtenus de ces deux sources, nous les avons reconnus identiques.

⁽¹⁾ *Journ. Pharm. Chim.*, 1930, t. 13 (8), p. 5-13.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 13 (3), p. 238.

⁽³⁾ *Pharm. Zentr.*, 1930, t. 71, p. 81-90.

I. OXYDATION DE L'HUILE DE RICIN PAR LA MÉTHODE DE HILDITCH. —
L'huile de ricin employée dans nos recherches répondait aux constantes suivantes :

Indice d'iode	83 .
Indice de saponification.	183

Nous avons utilisé le mode opératoire suivant :

On dissout 60 gr. d'huile dans 600 cm³ d'acétone que l'on maintient à une température voisine de l'ébullition : on ajoute alors lentement en l'espace de 2 h. 1/2 environ 350 gr. de permanganate de potassium pulvérisé. On maintient à l'ébullition à reflux pendant une demi-heure puis on distille l'acétone à la pression ordinaire et on sèche le résidu dans le vide. On obtient ainsi une poudre colorée en brun par le bioxyde de manganèse. Ce produit est alors intimement mélangé avec 400 gr. de métabisulfite de sodium pulvérisé et le mélange introduit dans un ballon de 5 litres en Pyrex ; on verse un litre d'eau à 60-70° par petites quantités en agitant vivement ; il se produit une forte élévation de température et la masse se boursouffle. On ajoute de nouveau 500 cm³ d'une solution renfermant 150 gr. de métabisulfite avec laquelle on rince le flacon dans lequel a été effectuée l'oxydation. Cette opération a pour but de transformer le bioxyde de manganèse insoluble en sulfate de manganèse soluble ; il y a mise en liberté de soude et la solution devient alcaline. Ceci fait, on verse lentement une solution à 25 p. 100 d'acide sulfurique en volume, environ 1200 cm³, jusqu'à réaction franchement acide. On chauffe ensuite légèrement pour obtenir une décoloration complète.

La solution est agitée avec de l'éther pour dissoudre les glycérides neutres et les dérivés acides provenant de l'oxydation des glycérides non saturés. Cette solution étherée, lavée à l'eau distillée jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité par le chlorure de baryum, est additionnée d'environ 250 cm³ d'une solution à 10 p. 100 de carbonate de sodium que l'on ajoute par fractions de 50 cm³. On obtient ainsi une liqueur limpide jaune. On décante l'éther et la solution aqueuse renferme, à l'état de sels de sodium, les dérivés acides provenant de l'oxydation par le permanganate. L'éther est évaporé et on constate qu'il ne laisse aucun résidu ; l'huile de ricin officinale ne renferme pas de glycérides complètement saturés.

Glycérides acides. — La solution aqueuse précipitée par un léger excès d'acide chlorhydrique (1000 cm^3 à 20 p. 100) donne une solution claire surmontée d'une couche huileuse, insoluble dans l'eau, soluble dans les lessives alcalines. Cette couche huileuse est dissoute dans l'éther et lavée à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavages ne précipitent plus par l'azotate d'argent.

Par évaporation de l'éther et séchage dans le vide, nous avons obtenu 38 gr. 150 d'une huile transparente légèrement fluorescente ; cette huile est la *triazélaïne* (triéther de la glycérine et de l'acide azélaïque).

Détermination du poids moléculaire. — Cette opération a été effectuée :

1° Par un titrage direct avec de la potasse N/10.

2° Par une saponification à l'aide de la potasse alcoolique N/10.

Dans la première opération pour une prise d'essai de 1 gr. 251 il a fallu 62 cm^3 2 de potasse N/10, ce qui nous donne un poids moléculaire de 201.

Dans la seconde opération, avec une prise d'essai de 0 gr. 535, il a fallu 53 cm^3 de potasse N/10, ce qui donne un poids moléculaire de 100,9.

Le poids moléculaire théorique de la triazélaïne étant 602 on voit que dans la première opération le poids moléculaire trouvé $201 \times 3 = 603$ correspond bien à celui de cet éther trois fois acide ; dans la seconde opération la saponification met en liberté l'acide azélaïque, il faut donc trois molécules de potasse pour saturer les trois molécules d'acides libérés et trois autres molécules pour saturer l'éther, soit au total six molécules de potasse ($100,9 \times 6 = 605,4$).

PROPRIÉTÉS. — Corps huileux, dense ($d_{15^\circ} = 1,0161$) jaune foncé, fluorescent, limpide. Insoluble dans l'eau, l'éther de pétrole, le benzène, très soluble dans l'éther, l'alcool à 95° , dans l'alcool faible sa solubilité diminue, soluble dans l'acétone, le chloroforme, soluble dans les lessives alcalines.

La triazélaïne abandonnée à l'air dans l'atmosphère du laboratoire, semble, à la longue cristalliser, mais si on prend à nouveau le poids moléculaire par acidimétrie on voit que celui-ci a diminué ; la cris-

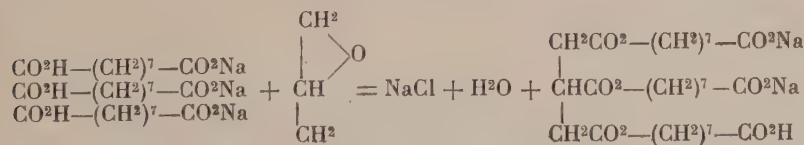
tallisation est due à une saponification de l'éther avec mise en liberté d'acide azélaïque qui a pu être caractérisé. Le produit conservé pendant deux mois dans une cloche à vide est resté parfaitement liquide et son indice d'acidité n'avait pas varié. La triazélaïne à froid se saponifie dans une solution même diluée de soude ; en ajoutant la quantité de soude N/10 strictement nécessaire pour la saponification celle-ci intéresse en 24 heures 1,58 p. 100 du produit mis en œuvre. A l'ébullition la saponification est beaucoup plus rapide ; 15,63 p. 100 en 1 heure, 35 p. 100 en 3 heures ; 92,81 p. 100 en 16 heures.

Une solution N/10 d'acide chlorhydrique l'hydrolyse également à froid (1,58 p. 100 en 24 heures).

La triazélaïne donne un sel de sodium cristallisé en fines aiguilles, ce sel est difficilement relargable par le chlorure de sodium (une solution à 0 gr. 50 p. 100 n'est relarguée totalement que par 12 gr. 86 de chlorure de sodium).

Une solution neutre de triazélaïne de sodium à 2 p. 100 précipite par le *nitrate d'argent* en donnant un précipité brique dense pulvérulent, ne se colorant pas à la lumière ; avec le *chlorure de baryum*, le *nitrate de bismuth*, le *sulfate de cadmium*, le *nitrate de strontium*, précipités chamois, avec le *sulfate de cuivre*, précipité vert ; le *chlorure de magnésium* donne un précipité chamois de triazélaïne alors que l'azélate de magnésium dans les mêmes conditions est soluble, cette réaction donne un moyen de purifier plus facilement la triazélaïne en la précipitant sous forme de son sel de magnésium. Le triazélaïne de lithium, de même que l'azélate est soluble dans l'eau et l'alcool.

II. SYNTHÈSE DE LA TRIAZÉLAÏNE. — La triazélaïne synthétique a été obtenue dans une réaction inattendue, faite en vue de la préparation du monoazélate de glycérine, en faisant agir en tube scellé à 135-140° l'azélate acide de sodium sur l'épichlorhydrine de la glycérine d'après la réaction suivante :



On part de :

Azélate acide de sodium desséché	10 gr.
Epichlorhydrine de la glycérine	10 gr.

On chauffe le mélange précédent pendant 10 heures à 135-140° en tube scellé. Après refroidissement la masse est reprise par l'eau bouillante.

La solution est placée dans une ampoule à décantation ; on décante alors la couche inférieure plus dense constituée par un produit huileux, neutre qui est le triazélaïne neutre de glycéryl étudié précédemment.

Par addition d'acide chlorhydrique on obtient un précipité huileux, jaune dense, qui est lavé à l'eau bouillante pour éliminer l'acide azélaïque, le produit huileux finalement obtenu est identifié à la *triazélaïne* obtenue par oxydation de l'huile de ricin (même poids moléculaire, même indice de saponification, mêmes propriétés physiques et chimiques).

CONCLUSIONS.

1° L'oxydation permanganique de l'huile de ricin officinale fournit dans l'échantillon examiné 63,58 p. 100 de triazélaïne.

Après saponification de la triazélaïne brute nous n'avons trouvé ni acide stéarique ni acide dioxystéarique comme nous pouvions nous y attendre d'après les résultats communiqués par A. Heiduschka et G. Kirsten.

Dans une expérience témoin, faite avec la même huile renfermant 3 p. 100 d'acide stéarique, nous avons retrouvé intégralement celui-ci après oxydation. Ceci tend donc à prouver que l'échantillon examiné ne renfermait pas de glycérides à acides saturés.

2° Nous avons pu également préparer la triazélaïne par action de l'épichlorhydrine de la glycérine sur l'azélate acide de sodium en tube scellé à 135°-140°.

3° La transformation de la triazélaïne en son sel de magnésium permet de la séparer facilement de l'azélate neutre de magnésium soluble dans l'eau.

III. OXYDATION DE L'ACIDE DIOXYSTÉARIQUE. — Comme suite à l'étude de l'huile de ricin il nous a paru intéressant de voir comment se com-

portait l'acide dioxystéarique ⁽¹⁾ $(\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^7 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - (\text{CH}^2)^7 - \text{CO}^2\text{H})$ soumis à l'oxydation permanganique. La présence de cet acide dans l'huile de ricin ayant été signalée par Bussy et Lecanu ⁽²⁾, Juillard ⁽³⁾, Haller ⁽⁴⁾, Heiduschka et Kirsten ⁽⁵⁾, etc.... il semblait donc que si l'acide dioxystéarique n'avait pas été touché par l'oxydation, nous aurions dû retrouver des glycérides de cet acide après action du permanganate, mais l'oxydation de l'huile de ricin étudiée n'ayant fourni que de la *triazélaïne*, il semble que l'acide dioxystéarique ait été oxydé de la même façon que les acides éthyléniques. L'expérience suivante confirme cette hypothèse, l'acide dioxystéarique fournissant de même que l'acide éthylénique correspondant qui est l'acide oléique $(\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^7\text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}^2)^7 - \text{CO}^2\text{H})$, de l'acide azélaïque.

MODE OPÉRATOIRE. — Deux grammes d'acide dioxystéarique dissous dans 20 cm³ d'acétone ont été oxydés à l'aide de 4 gr. de permanganate de potassium. La réaction a été effectuée à la température d'ébullition de l'acétone. L'oxydation terminée, au bout de deux heures environ l'acétone a été distillée. La poudre brune résiduaire (mélange de sels alcalins des produits d'oxydation et de bioxyde de manganèse) a été traitée à l'aide de 50 cm³ d'une solution au 1/3 de bisulfite de sodium ; puis après transformation du bioxyde de manganèse en sulfate soluble, la solution a été acidulée à l'aide de 50 cm³ d'une solution d'acide sulfurique à 25 p. 100 en volume. L'acide sulfurique libère les acides organiques de leurs sels alcalins. La solution aqueuse filtrée après refroidissement sur une plaque de Büchner abandonne 1 gr. 172 d'*acide azélaïque* (théorie 1 gr. 189) (Point de fusion trouvé 105, théorie 106 ; poids moléculaire trouvé 186, théorie 188).

Cette expérience complète la méthode de Hilditch ; en effet, il semblait d'après cet auteur que le pourcentage des glycérides azélaïques fournis par oxydation d'une graisse était proportionnel au pourcen-

⁽¹⁾ Nous devons à M. Fouchet l'échantillon utilisé au cours de nos recherches.

⁽²⁾ *C. R. Ac. Sc.*, 1826, p. 2.

⁽³⁾ *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 13, p. 238.

⁽⁴⁾ *C. R. Ac. Sc.*, 1907, t. 144, p. 462-466.

⁽⁵⁾ *Pharm. Zeit.*, 1930, t. 71, p. 81-90.

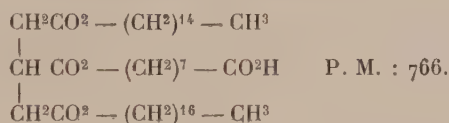
tage d'éthers éthyléniques c'est-à-dire variait de la même façon que l'indice d'iode. Le résultat de l'expérience précédente montre que *certain glycérides saturés* (les éthers d'acides dialcools α) se comportent de la même façon que les glycérides éthyléniques correspondants; de même que la trioléine, la tridioxystéarine fournit de la triazélaïne.

CHAPITRE III

ETUDE DE L' α -PALMITO- α -STÉARO- β -AZÉLAÏNE ET DE L' α -MONOPALMITO-
 α -MONOSTÉARINE. COMPOSITION DU BEURRE DE CACAO.
 SYNTHÈSE PARTIELLE DE L' α -PALMITO- α -STÉARO- β -OLÉINE

Poursuivant le travail de Hilditch sur la composition du beurre de cacao ⁽¹⁾ il nous a paru intéressant d'étudier en particulier un glycéride d'oxydation : l' α -palmito- α -stéaro- β -azélaïne ⁽²⁾ et un diglycéride en dérivant par saponification partielle ; l' α -monopalmito- α -monostéarine ⁽³⁾.

I. — α - α -Palmitostéaro- β -azélaïne.



Ce glycéride a été retiré par cristallisation des produits acides d'oxydation du beurre de cacao. Nous avons suivi le mode opératoire suivant :

100 gr. de beurre de cacao sont oxydés à l'aide de 400 gr. de permanganate de potassium suivant la technique déjà employée. Les produits d'oxydation débarrassés du bioxyde de manganèse à l'aide de bisulfite de sodium, précipités par l'acide sulfurique sont dissous dans l'éther, lavés à l'eau distillée, puis neutralisés à l'aide d'une solution à 10 p. 100 de carbonate de sodium. Les solutions alcalines abandonnent par refroidissement un produit insoluble séparé par

⁽¹⁾ *Journ. Chem. Soc. Ind.* (Transact.), 1929, t. 48, p. 41-46.

⁽²⁾ J. BOUGAULT et G. SCHUSTER, *C. R. Ac. Sc.*, 1931, t. 192, p. 953.

⁽³⁾ J. BOUGAULT et G. SCHUSTER, *C. R. Ac. Sc.*, 1931, t. 192, p. 1240.

filtration sur plaque de Büchner. Ce précipité est ensuite lavé à l'éther froid qui dissout 3 p. 100 de glycérides neutres formés presque uniquement de *tristéarine*. Le filtrat additionné d'acide chlorhydrique est épuisé par l'éther et cède à celui-ci 1 p. 100 de *triazélaïne*.

Les sels de sodium sont mis en suspension dans 1.000 cm³ d'eau à 70°. La liqueur est acidulée par un excès d'acide chlorhydrique (500 cm³ à 20 p. 100). Les glycérides acides libérés sont dissous dans l'éther puis lavés à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'azotate d'argent. Après évaporation de l'éther il reste un produit blanc purifié par cristallisation fractionnée, d'abord dans l'alcool à 95°, puis dans l'éther de pétrole. Nous avons finalement obtenu 32 gr. 25 d'un corps blanc, cristallisé, acide, fondant à 59°. Le produit restant en solution dans l'éther de pétrole présentait le même point de fusion.

PROPRIÉTÉS. — La palmitostéaroazélaïne se présente sous forme de microcristaux fondant à 58-59° (bloc Maquenne).

Elle est soluble à froid dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'alcool amylique, l'acétone, très peu soluble dans l'éther de pétrole, l'alcool à 95° froid mais soluble dans l'alcool à 95° bouillant (Cette insolubilité à froid de la palmitostéaroazélaïne dans l'alcool donne un moyen de la purifier). Elle est insoluble dans l'eau.

La transformation de la palmitostéaroazélaïne en son sel de sodium fournit un moyen de purification : ce sel soluble dans l'eau bouillante précipite en effet par refroidissement.

L'examen des acides issus de la saponification de ce glycéride montre qu'il renferme pour une molécule de glycérine : une molécule d'acide palmitique, une molécule d'acide stéarique et une molécule d'acide azélaïque.

Détermination du poids moléculaire. — Cette opération a été effectuée :

1° par un titrage direct avec de la potasse N/10, pour une prise d'essai de 0 gr. 635 il a fallu 8 cm³ 3 de potasse N/10 ce qui correspond à un poids moléculaire de 765 (théorie 766) ;

2° par saponification à l'aide de potasse N/1, pour une prise d'essai de 5 gr. 251 nous avons employé 27 cm³ 3 de potasse N/1 ce qui correspond à un poids moléculaire de 769 (théorie 766).

Les deux déterminations précédentes ont été complétées par l'examen des acides issus de la saponification.

Examen des acides issus de la saponification. — Les sels de potassium provenant de la saponification sont précipités par l'acide chlorhydrique. La couche solide surnageant est lavée à l'alcool à 30° bouillant, les eaux de lavage concentrées abandonnent par refroidissement 1 gr. 287 d'*acide azélaïque* soit 24,50 p. 100 (théorie 24,54 p. 100); cet acide fond à 103° (théorie 106) et accuse un poids moléculaire de 186 (théorie 188).

2 gr. 720 du mélange des acides gras sont dissous à chaud dans 25 cm³ d'alcool à 95° et soumis à la cristallisation fractionnée; les parties les moins solubles à froid sont purifiées jusqu'à ce que les eaux mères abandonnent par évaporation un produit de point de fusion identique à celui du produit cristallisé. Nous avons obtenu finalement un produit bien cristallisé en paillettes nacrées qui a été identifié à l'*acide stéarique* (point de fusion trouvé 68°, théorie 69°; poids moléculaire trouvé 281,5, théorie 284).

La première liqueur mère concentrée est soumise également à la cristallisation fractionnée à la température de 6 à 8° environ. Après plusieurs cristallisations l'alcool évaporé abandonne un produit blanc cristallin de point de fusion constant qui est de l'*acide palmitique* (point de fusion trouvé 60-61°, théorie 62°; poids moléculaire trouvé 258,6, théorie 256).

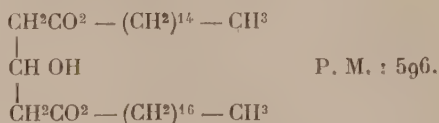
Ces résultats qualitatifs permettent de conclure à la présence des acides palmitique et stéarique dans le glycéride, mais non à leur rapport, c'est pourquoi nous avons déterminé le poids moléculaire moyen du mélange des acides gras. Pour une prise d'essai de 1 gr. 205 il a fallu employer 45 cm³ de potasse N/10 pour obtenir la neutralisation en présence de phénolphthaléine, ce qui correspond à un poids moléculaire de 267,7. Ce poids moléculaire est voisin de celui d'un mélange équimoléculaire d'acides palmitique et stéarique (poids moléculaire moyen 270).

L'ensemble des déterminations précédentes permet donc de conclure à une *palmitostéaroazélaïne*.

La palmitostéaroazélaïne de même que la distéaro-azélaïne et que les diglycérides gras monoazélaïque de poids moléculaire élevé présente une particularité intéressante, soumise à l'action ménagée des

alcalis elle se saponifie partiellement, l'acide azélaïque est enlevé à la molécule il reste surnageant la liqueur alcaline un produit blanc neutre composé pour une molécule de glycérine de deux molécules d'acides gras ; dans le cas de la palmitostéaroazélaïne nous avons obtenu l'*α-monopalmito-α-monostéarine*.

II. — *α*-Monopalmito-*α*-monostéarine.



PRÉPARATION. — Comme nous venons de l'exposer ce glycéride a été obtenu par saponification partielle à basse température de la palmitostéaroazélaïne.

Nous avons suivi le mode opératoire suivant :

14 gr. 34 de palmitostéaroazélaïne sont dissous dans 50 cm³ d'éther. La solution est neutralisée exactement en présence de phénolphthaléine comme indicateur à l'aide de potasse alcoolique N/1. Après neutralisation nous avons ajouté le même volume de potasse N/1, soit pour une molécule de glycéride azélaïque deux molécules de potasse. Nous avons porté ensuite à l'ébullition pendant 6 heures. Après refroidissement la solution est filtrée sur plaque de Büchner il reste sur le filtre 5 gr. 550 d'azélate neutre de potassium correspondant à la quantité théorique d'acide azélaïque contenue dans le glycéride. La solution étherée est recueillie, lavée à l'eau distillée puis séchée sur du sulfate de sodium anhydre. L'éther évaporé abandonne un produit blanc qui est l'*α-monopalmito-α-monostéarine*. Le rendement est théorique.

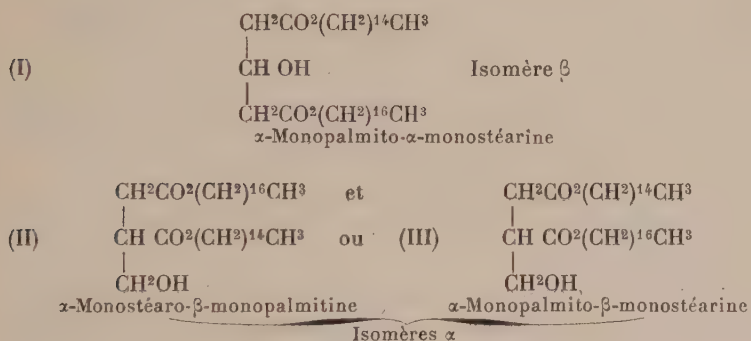
PROPRIÉTÉS. — Ce glycéride se présente en paillettes nacrées fondant nettement à 34° (Bloc Maquenne). Il est soluble dans l'éther, le chloroforme, l'acétone, peu dans l'alcool à la température ordinaire.

Détermination du poids moléculaire. — Cette opération a été effectuée par saponification à l'aide de potasse alcoolique N/10 ; pour une prise d'essai de 0 gr. 376 il a été utilisé 6 cm³, 2 de potasse N/10 ce qui correspond à un poids moléculaire de 606 (théorie 596).

L'examen des acides issus de la saponification montre que ce glycéride renferme pour une molécule de glycérine : une molécule d'acide palmitique et une molécule d'acide stéarique.

Existence d'une fonction alcoolique libre. — L' α -monopalmito- α -monostéarine possède une fonction alcool libre en effet : 1 gr. 50 de ce corps chauffé avec 0 gr. 50 d'anhydride acétique dans l'éther anhydre donne naissance à un dérivé acétylé fondant à 24-25°. Le poids moléculaire de ce nouveau glycéride déterminé par saponification est de 645 (Théorie 638).

Identification de la fonction alcool secondaire libre. — Le poids de fusion peu élevé (34°) de ce glycéride s'accorde mal avec ce qu'on pourrait attendre d'après sa composition. On pouvait donc penser à un mélange des trois formes isomériques possibles :



Les déterminations faites en vue de la caractérisation de la fonction alcoolique libre dans le diglycéride issu de la saponification partielle de la palmitostéaroazélaïne permettent de conclure à une espèce chimique bien déterminée l' α -monopalmito- α -monostéarine.

Les méthodes directes d'oxydation ne nous ont pas donné de résultats satisfaisants. Nous avons essayé successivement l'oxydation par le bichromate de potassium en milieu sulfurique ⁽¹⁾ employé en vue de la détermination de la fonction de l'alcool libre dans la dichlorhy-

(1) *Deuts. chem. Gesell.*, 1901, t. 34, p. 3562-3572.

drine glycérique (Grimaux et Adam ⁽¹⁾, Erlenbach ⁽²⁾); l'oxydation par l'eau de brome (Denigès ⁽³⁾) employée par Grimbert et Bailly ⁽⁴⁾ en vue de la caractérisation des acides glycérophosphoriques. La fragilité de la palmitostéarine n'a pas permis d'utiliser avec succès ces méthodes d'oxydation.

La position de la fonction alcool libre a été déterminée d'une manière détournée par transformation de la monopalmitomonostéarine :

1° en *palmitodistéarine* qui est comparée à l' α -palmito- α - β -distéarine synthétique, cette opération permet en comparant les deux produits de fixer la *position de l'acide palmitique* dans la molécule ;

2° en *dipalmitomonostéarine* comparée à l' α - β -dipalmito- α -monostéarine et à l' α - α -dipalmito- β -monostéarine synthétiques. L'examen du point de fusion du mélange de ces corps permet de déterminer la *position de l'acide stéarique*.

A. — DÉTERMINATION DE LA POSITION DE L'ACIDE PALMITIQUE
DANS LE GLYCÉRIDE

1° Transformation de la monopalmitomonostéarine en palmitodistéarine.

2° Synthèse de l' α -palmito- α - β -distéarine.

3° Comparaison des deux produits précédents.

1° *Transformation de la monopalmitomonostéarine en monopalmitodistéarine*. — Nous avons utilisé pour cette transformation la méthode de Amberger et Wieschahn ⁽⁵⁾ :

6 gr. de monopalmitomonostéarine sont dissous dans 10 cm³ de chloroforme ; on ajoute ensuite en agitant 3 gr. 5 de chlorure de stéaryl puis 2 gr. 5 de pyridine dissoute dans 20 cm³ de chloroforme. On abandonne 48 heures à la température du laboratoire. La solution est lavée avec quelques centimètres cubes d'une solution à 2 p. 100 de car-

⁽¹⁾ *Bull. Soc. chim.*, 1881, t. 36, p. 19-22.

⁽²⁾ *Ann. d. chem.*, 1892, t. 269, p. 46.

⁽³⁾ *C. R. Ac. Sc.*, 1909, t. 148, p. 172, 282, 422.

⁽⁴⁾ *Journ. Pharm. Chim.*, 1915, t. 11 (7), p. 153-157.

⁽⁵⁾ *Zeits. f. Unt. d. Nahr. Genussm.*, 1923, t. 46, p. 276-299.

bonate de sodium puis à l'eau distillée. Le chloroforme abandonne par évaporation un produit qui après deux purifications dans l'alcool à 95° se présente en lamelles blanches fondant à 66° c'est la *monopalmito-distéarine*.

2° *Synthèse de l' α -palmito- α - β -distéarine.*

a) Préparation de l' α -monopalmitine.

b) Préparation de l' α -palmito- α - β -distéarine.

a) *Préparation de l' α -monopalmitine.* — Elle fut préparée d'après la technique de Fischer ⁽¹⁾ modifiée par Fairbourne ⁽²⁾ suivant le mode opératoire que nous avons indiqué pour la préparation de la monooléine α . L' α -monopalmitine ainsi obtenue fond à 73°.

b) *Préparation de l' α -palmito- α - β -distéarine.* — Le mode opératoire a été le même que celui suivi pour la transformation de la monopalmito-monostéarine en palmitodistéarine (*loc. cit.*).

L' α -monopalmito- α - β -distéarine ainsi obtenue fond à 66-67° (Amberger et Brömig ⁽³⁾ : 67°; Kreiss et Hafner ⁽⁴⁾ : 63°; Bömer et Limprich ⁽⁵⁾ : 63°; Whitby ⁽⁶⁾ : 64°).

3° *Comparaison des deux distéaromonopalmitines précédentes.*

— 0 gr. 20 d' α -palmito- α - β -distéarine ont été mélangés à 0 gr. 20 de palmitodistéarine obtenue à partir de la monopalmitomonostéarine, le point de fusion du mélange n'a pas varié. Cette expérience permet de conclure que l'acide palmitique éthérifie une *fonction alcool primaire* de la monopalmitomonostéarine, mais ne permet pas de fixer la position de l'acide stéarique.

B. — DÉTERMINATION DE LA POSITION DE L'ACIDE STÉARIQUE

1° Transformation de l' α -monopalmitomonostéarine en dipalmitomonostéarine.

⁽¹⁾ *Deuts. chem. Gesell.*, 1920, t. 53, p. 1581-1621.

⁽²⁾ *Chem. Soc.*, 1930, t. 133, p. 369-380.

⁽³⁾ *Biochem. Zeit.*, 1922, t. 130, p. 252-266.

⁽⁴⁾ *Deuts. chem. Gesell.*, 1903, t. 36, p. 1123-1128.

⁽⁵⁾ *Zeits. f. Unters. d. Nahr. Genussm.*, 1913, t. 25, p. 353-385.

⁽⁶⁾ *Chem. Soc.*, 1926, t. 129, p. 1458-1465.

2° Synthèse de l' α - α -dipalmito- β -stéarine.

3° Synthèse de l' α - α -dipalmito- β -stéarine.

4° Comparaison des produits obtenus.

1° *Transformation de l' α -monopalmitomonostéarine en dipalmitomonostéarine.* — Le mode opératoire est le même que celui suivi pour la transformation en palmitodistéarine. La dipalmitomonostéarine ainsi obtenue fond à 63°.

2° *Préparation de l' α - α -dipalmito- β -stéarine.*

a) Préparation de l' α - α -dichloro- β -stéarine ;

b) Transformation de la β -stéaro- α - α -dichlorhydrine en α - α -dipalmito- β -stéarine.

a) *Préparation de la β -stéaro- α - α -dichlorhydrine.* — Nous avons employé la méthode indiquée précédemment par Whitby (*loc. cit.*) et Hummicky ⁽¹⁾ :

On ajoute lentement à 10 gr. de chlorure de stéaryl, 3 gr. 50 d'épichlorhydrine de la glycérine. On porte au bain-marie 1 heure et on laisse ensuite le mélange en contact 48 heures à la température du laboratoire. La masse est extraite à l'éther, lavée à l'aide de quelques centimètres cubes d'une solution à 2 p. 100 de bicarbonate de potassium, puis à l'eau. La solution éthérée séchée sur du sulfate de sodium anhydre est évaporée dans le vide sulfurique. Elle abandonne un produit blanc qui après purification dans l'alcool méthylique se présente en lamelles fondant à 39°, c'est la β -stéaro- α - α -dichlorhydrine.

b) *Transformation de la β -stéaro- α - α -dichlorhydrine en β -stéaro- α - α -dipalmitine.* — Cette opération a été effectuée suivant la technique de Whitby (*loc. cit.*).

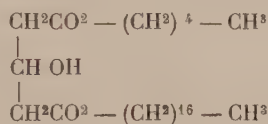
3 gr. de β -stéaro- α - α -dichlorhydrine sont chauffés à 140-150° avec 6 gr. 25 de palmitate d'argent pendant 6 heures. La masse est extraite à l'alcool bouillant qui par refroidissement abandonne des cristaux d' α - α -dipalmito- β -stéarine fondant à 62-63° (Whitby, 63°3).

3° *Préparation de l' α - β -dipalmito- α -stéarine.* — Nous avons suivi le même mode opératoire que celui suivi pour l'obtention de l' α - β -distéaro- α -palmitine.

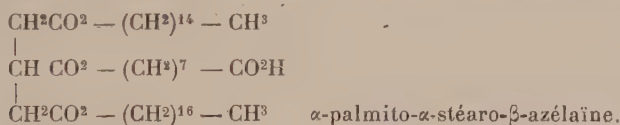
(1) *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 279.

4^o *Comparaison des produits obtenus.* — 0 gr. 20 d' α -dipalmito- β -stéarine sont mélangés à 0 gr. 20 de dipalmito-stéarine- α ou β le point de fusion du mélange s'abaisse nettement le produit fond vers 54-55° ; ceci permet de conclure que *l'acide stéarique ne se trouve pas en β sans quoi nous aurions deux corps identiques et le point de fusion ne serait pas abaissé, donc il ne peut qu'être fixé en α ; c'est ce qui a été démontré par l'expérience suivante : mélangeant à parties égales de l' α - β -dipalmito- α -stéarine avec la dipalmitomonostéarine α ou β le point de fusion n'a pas varié. L'acide stéarique se trouve bien fixé par conséquent en α .*

CONCLUSIONS. — Le diglycérider mixte issu de la saponification partielle de la palmitostéaroazélaïne est donc bien *l' α -monopalmito- α -monostéarine.*



et le glycérider azélaïque répond par conséquent à la formule suivante :



De ce qui vient d'être exposé oxydation des glycérider oléiques et transformation en éther azélaïque acides on peut conclure à la présence dans le beurre de cacao d'au moins 36,2 p. 100 d' α -palmito- β -oléo- α -stéarine.

III. — Composition du beurre de cacao.

Nous avons poursuivi l'étude des glycérider acides contenus dans les liqueurs mères en vue de donner la composition approximative du beurre de cacao.

Les liqueurs mères alcooliques neutralisées exactement à l'aide de carbonate de lithium ont été soumises à la cristallisation fractionnée à la température de 10°. Les sels de lithium précipités ont été recueillis sur une plaque de Büchner, nous avons pu séparer ainsi d'une part

les glycérides monoazélaïques dont les sels de lithium sont peu solubles dans l'alcool froid et qui, par conséquent ont précipité et d'autre part les glycérides diazélaïques dont les sels de lithium beaucoup plus solubles sont restés dans le filtrat.

GLYCÉRIDES DISATURÉS MONOAZÉLAÏQUES. — Les sels de lithium insolubles dans l'alcool à 95° ont été mis en suspension dans 1.000 cm³ d'eau à 70° environ et les glycérides acides ont été libérés par un excès d'acide chlorhydrique. Les glycérides ainsi obtenus ont été séparés par cristallisations dans l'acétone, nous avons pu isoler ainsi :

1° 24 gr. 8 de dipalmito-azélaïne soit 28,4 p. 100 d'éther oléique correspondant. Ce glycéride a été identifié à l' α - α -dipalmito- β -azélaïne obtenue précédemment.

2° 3 gr. 56 de distéarozalaïne identifié à l' α - α -distéaro- β -azélaïne. Ce glycéride correspond à 4,6 p. 100 d' α - α -distéaro- β -oléine.

GLYCÉRIDES MONOSATURÉS DIAZÉLAÏQUES. — La solution alcoolique des sels de lithium des glycérides monosaturés diazélaïques a été distillée sous pression réduite. Le résidu mis en suspension dans l'eau a été précipité par l'acide chlorhydrique, les glycérides ont été séparés par cristallisations fractionnées dans l'acétone, nous avons séparé ainsi :

1° 11,5 de palmitodiazélaïne identifié à la β -palmitodiazélaïne ;

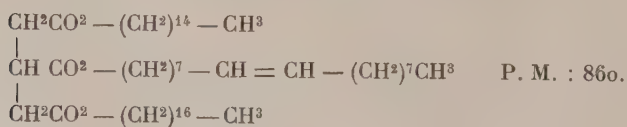
2° 7,8 de β -stéarodiazélaïne.

Des résultats qui viennent d'être exposés nous pouvons conclure que le beurre de cacao aurait à peu près la composition suivante (les glycérides éthyléniques étant exprimés en éthers oléiques) :

Glycérides totalement saturés formés presque uniquement

de tristéarine.	3	p. 100
β -Oléo- α -palmito- α -stéarine	36,2	p. 100
β -Oléo- α - α -dipalmitine	28,4	p. 100
α - α -Dioléo- β -palmitine.	15	p. 100
α - α -Dioléo- β -stéarine	9,8	p. 100
Trioléine.	1,47	p. 100

IV. — α Palmito- β -Oléo- α -Stéarine.



PRÉPARATION. — Nous avons préparé cet éther par action du chlorure d'oléyle sur l' α -monopalmito- α -monostéarine suivant la technique de Amberger et Wieschahn (*loc. cit.*) dont le principe est le suivant : action d'un chlorure d'acide gras en présence de pyridine sur un mono ou un diglycéride en solution chloroformique.

Nous avons utilisé :

Palmito- α -stéarine	2 gr.
Chlorure d'oléyle	1 gr.
Pyridine	0 gr. 50
Chloroforme	20 cm ³

PROPRIÉTÉS. — L' α -palmito- β -oléo- α -stéarine se présente sous forme de petites paillettes fondant à 34-35° (bloc Maquenne), elle est analogue à celle retirée par Klimont (¹) du beurre de cacao par cristallisations fractionnées.

Le poids moléculaire déterminé par acidimétrie est de 857 (théorie 860); l'indice d'iode de ce glycéride est de 29,6.

L' α -palmito- β -oléo- α -stéarine synthétique oxydée par le permanganate de potassium donne naissance comme on pouvait le prévoir à l' α -palmito- β -azélao- α -stéarine obtenue précédemment par oxydation directe du beurre de cacao.

(¹) *Deuts. chem. Gesell.*, 1901, t. 34, p. 2636.

CHAPITRE IV

COMPOSITION DU BEURRE D'ILLIPÉ. ÉTUDE DE L' α -DILAURO- β -AZÉLAÏNE ET DE L' α -DILAURINE

Le beurre d'Illipé est actuellement de plus en plus utilisé dans l'industrie des corps gras ; il semblait donc intéressant d'étudier sa composition chimique en vue de sa recherche ultérieure dans les graisses auxquelles il peut être ajouté comme falsification.

Les deux échantillons examinés répondaient aux constantes suivantes :

Indice d'acidité exprimé en acide stéarique.	4,63	1,8	p. 100
Cendres	0,5	0,3	p. 100
Insaponifiable.	2,1	2,4	p. 100
Indice de saponification.	199,7	199,4	
Indice d'iode	47,64	46,82	

Par oxydation permanganique ces deux beurres nous ont fourni des résultats identiques qui nous conduisent à admettre la composition approximative suivante :

<i>Glycérides totalement saturés</i>	6,78	{	Palmitodistéarine.	5,2
			Tristéarine.	1,4
<i>Glycérides disaturés monoéthyléniques</i> (exprimé en éther oléique)	61,5	{	Dilaurooléine	21,3
			Distéarooléine.	40,2
<i>Glycérides monosaturés diéthyléniques</i> (exprimé en éther oléique)	8,9	{	Dioléomonostéarine	5,4
			Dioléomonopalmitine	3,5
<i>Glycérides triéthyléniques</i>	12,22		Trioléine	12,22

I. — Oxydation permanganique du beurre d'Illipé.

50 gr. de matière grasse dissous dans 500 cm³ d'acétone sont oxydés par 150 gr. de permanganate de potassium pulvérisé. L'opération a été effectuée suivant la méthode utilisée précédemment. L'oxydation terminée on filtre après refroidissement la liqueur sur plaque de Büchner. Il reste sur le filtre les sels de potassium des glycérides azélaïques mêlés de bioxyde de manganèse colorant la poudre en brun. Le filtrat renferme en solution outre un léger excès de permanganate les glycérides saturés neutres non attaqués. Cette modification au procédé initial de Hilditch permet une séparation plus rapide et plus facile des glycérides saturés neutres des sels de potassium ou de sodium des glycérides azélaïques; on évite en effet la formation de l'émulsion des sels de potassium dans l'éther, émulsion souvent difficile à détruire.

Glycérides saturés neutres. — La solution acétonique est traitée par quelques centimètres cubes d'une solution concentrée de bisulfite de sodium qui transforme le permanganate en solution, en sulfates de manganèse, sodium et potassium insolubles dans l'acétone. La liqueur est filtrée, elle renferme en solution les glycérides saturés. Elle est ensuite distillée sous pression réduite. Le résidu repris par l'éther cède à celui-ci les éthers neutres. La solution étherée, lavée à l'eau distillée afin d'éliminer les produits minéraux ayant pu être entraînés, est finalement séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Par évaporation de l'éther nous avons recueilli 3 gr. 39 de glycérides neutres soit 6,78 p. 100 d'éthers saturés. Le mélange de ces glycérides fond à 56°.

Nous avons séparé les glycérides neutres par cristallisations fractionnées dans l'alcool-acétone, nous avons isolé ainsi :

1° 0,70 soit 1,4 p. 100 de *tristéarine* fondant à 68-69°, le poids moléculaire déterminé par saponification est de 888,3 (théorie 890).

2° 2 gr. 60 soit 5,2 p. 100 d' α -*distéaro*- β -*palmitine*. La distéaro-palmitine ainsi obtenue fond à 66°, mélangée à l' α -*distéaro*- β -*palmitine* synthétique (point de fusion 66-67°) le point de fusion n'est pas abaissé, ceci nous permet d'attribuer aux deux corps la même constitution.

Détermination du poids moléculaire par saponification. — Pour une prise d'essai de 1 gr. 470 nous avons employé 50 cm³ 9 de potasse alcoolique N/10 ce qui correspond à un poids moléculaire de 866,2 (théorie 860).

Nous avons complété cette détermination par l'examen des acides issus de la saponification.

Examen des acides issus de la saponification. — Les sels de potassium sont précipités par l'acide chlorhydrique, dissous dans l'éther, lavés à l'eau distillée. La solution étherée séchée sur du sulfate de sodium anhydre abandonne par évaporation 1 gr. 3845 d'un mélange acide (théorie 1,401).

Le mélange d'acides a été séparé qualitativement par cristallisations fractionnées dans l'alcool, nous avons caractérisé ainsi l'*acide stéarique* (poids moléculaire trouvé 280,3, théorie 284; point de fusion trouvé 66°, théorie 69°) et un acide plus soluble dans l'alcool qui est l'*acide palmitique* (poids moléculaire trouvé 260,7, théorie 256; point de fusion trouvé 59°, théorie 61°).

Glycérides acides. — La poudre brune restée sur la plaque de Büchner après filtration de la liqueur acétonique est formée de sels de potassium des glycérides azélaïques mélangés de bioxyde de manganèse. Le bioxyde de manganèse est éliminé suivant la technique habituelle à l'aide de bisulfite de sodium. Après addition d'acide sulfurique dilué, les glycérides acides libérés de leurs sels de potassium sont recueillis, lavés et séchés. Nous avons isolé ainsi 35 gr. de produits acides ayant un *indice d'acidité* de : 109,7.

Les glycérides constituant cette masse acide ont été séparés de la façon suivante :

Triazélaïne. — Les glycérides acides mis en suspension dans 1.000 cm³ d'eau à 70° sont neutralisés exactement à l'aide d'une solution concentrée de carbonate de sodium ; la solution est filtrée après refroidissement sur une plaque de Büchner ; il reste sur le filtre les glycérides mono et diazélaïques. Le filtrat acidulé par l'acide chlorhydrique, épuisé par l'éther cède à celui-ci 4 gr. 15 d'une huile épaisse, dense, qui a été identifiée à la triazélaïne retirée de l'huile de ricin après oxydation de celle-ci. Ce glycéride correspond à 12,22 p. 100 de glycérides triéthyléniques exprimés en *trioléine*.

Glycérides disaturés monoazélaïques. — Les sels de sodium insolubles recueillis sont mis en suspension dans l'eau, et les glycérides acides sont libérés par addition d'acide chlorhydrique. Après lavage à l'eau distillée ils sont dissous dans 750 cm³ d'alcool à 95° et transformés par addition de carbonate de lithium en sels de lithium correspondant. La solution chaude filtrée est abandonnée à la cristallisation. Les sels de lithium précipités ont été recueillis sur une plaque de Büchner. Nous avons pu ainsi séparer par filtration, comme nous l'avons fait en étudiant le beurre de cacao, les glycérides monoazélaïques dont les sels de lithium sont peu solubles dans l'alcool froid, des glycérides diazélaïques dont les sels de lithium beaucoup plus solubles, sont restés dans le filtrat.

Les sels de lithium insolubles ont été mis en suspension dans 1.000 cm³ d'eau et les acides libérés par addition d'un léger excès d'acide chlorhydrique. Les glycérides ainsi obtenus ont été séparés par cristallisations dans l'alcool à 95° à la température de 13 à 15°. Nous avons pu isoler ainsi :

1° 18 gr. d'un produit peu soluble qui après purification dans l'éther de pétrole fond à 62-63° c'est l' α - α distéaro- β -monoazélaïne (mélangée à l' α - α -distéaro- β -azélaïne synthétique le point de fusion reste constant).

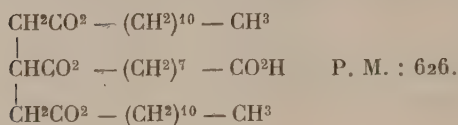
2° 9 gr. 20 d'un corps blanc beaucoup plus soluble fondant à 44° c'est l' α - α -dilauro- β -azélaïne. Ce glycéride provient de l'oxydation de l' α - α -dilauro- β -oléine qui d'après le résultat que nous avons obtenu paraît exister dans la proportion de 21,3 p. 100 dans le beurre d'Illipé.

Glycérides monosaturés diazélaïques. — La solution alcoolique des sels de lithium des glycérides monosaturés diazélaïques a été distillée sous pression réduite. Le résidu formé des sels de lithium a été traité par l'acide chlorhydrique à 10 p. 100 afin de libérer les glycérides azélaïques ; ceux-ci ont été séparés par cristallisations fractionnées dans l'acétone. Nous avons retiré du mélange :

1° 2 gr. 20 de diazélaomonostéarine identifiée à la diazélaomonostéarine (point de fusion 58-59).

2° 1 gr. 40 de diazélaomonopalmitine qui, mélangée à l' α - α -diazélaomonopalmitine n'abaisse pas son point de fusion.

II. — Etude de l' α -Dilauro- β -azélaïne,



PROPRIÉTÉS. — Ce glycéride se présente comme les autres éthers monoazélaïques étudiés précédemment, en cristaux micacés insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, l'acétone, solubles dans l'éther, le chloroforme. La dilauro-azélaïne fond nettement à 44° (bloc Maquenhe).

Détermination du poids moléculaire. — Cette opération a été effectuée :

1° Par un titrage acidimétrique à l'aide de potasse N/1.

2° Par saponification à l'aide de potasse alcoolique N/1.

Dans la première opération pour une prise d'essai de 2 gr. 432 nous avons employé 3 cm³ 9 de potasse, ce qui correspond à un poids moléculaire de 623 (théorie 626).

Dans la seconde opération pour la même prise d'essai il a fallu 15 cm³ 7 de potasse, ce qui donne un poids moléculaire de 620,8 (théorie 626).

Ces deux déterminations ont été complétées par l'examen des acides issus de la saponification.

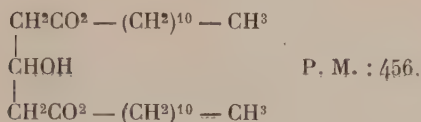
Examen des acides issus de la saponification. — La liqueur alcoolique renfermant les sels de potassium des acides provenant de la saponification est concentrée au 1/4 de son volume primitif au bain-marie bouillant afin d'éliminer l'alcool. Le résidu repris par 100 cm³ d'eau distillée est additionné de 7 cm³ 9 d'acide chlorhydrique N/1, l'acide laurique est ainsi précipité et l'acide azélaïque reste en solution à l'état d'azélate acide de potassium.

La liqueur aqueuse est épuisée à l'éther ; par évaporation de celui-ci et recristallisation dans l'alcool froid nous avons obtenu 1 gr. 541 d'acide laurique (théorie 1,554) (Point de fusion trouvé 41-42, théorie 44 ; poids moléculaire trouvé 193, théorie 200). La solution aqueuse d'azélate acide de potassium abandonne après acidification

et épuisement à l'éther 0 gr. 777 d'*acide azélaïque* (théorie 0 gr. 781).

La dilauroazélaïne de même que la palmitostéaroazélaïne est susceptible d'être saponifiée partiellement en donnant naissance à un diglycéride neutre, dans le cas particulier nous avons obtenu l'*α-α-dilaurine*.

III. — α-α-Dilaurine.



Cet éther a été obtenu comme nous venons de l'indiquer par saponification partielle de l'*α-α-dilauro-β-azélaïne*.

PRÉPARATION. — 3 gr. de dilauroazélaïne dissous dans 50 cm³ d'éther sont neutralisés exactement avec une solution N/10 de potasse alcoolique en présence de phtaléine comme indicateur. On ajoute ensuite le même nombre de centimètres cubes de solution N/10 de potasse. On porte à l'ébullition 10 heures. Après refroidissement on filtre pour éliminer l'azélate neutre de potassium formé. La solution éthérée est lavée à l'eau distillée puis séchée sur du sulfate de sodium anhydre, l'éther est évaporé dans le vide. Nous avons obtenu un produit fondant à 22-23° qui est une *α-α-dilaurine* (Rendement 60 p. 100 environ).

PROPRIÉTÉS. — Ce diglycéride se présente en petits cristaux micacés fondant à 22°. La dilaurine reste facilement en surfusion et est très difficile à faire recristalliser.

Détermination du poids moléculaire. — Cette opération a été effectuée par saponification ; pour une prise d'essai de 0 gr. 8825 nous avons utilisé 38 cm³ 8 de potasse alcoolique ce qui correspond à un poids moléculaire de 455 (théorie 456).

Détermination des fonctions éthérifiées dans ce glycéride. — Nous avons déterminé les fonctions éthérifiées par l'acide laurique en comparant ce glycéride à :

- 1° l' α - β -dilaaurine synthétique ;
- 2° l' α - α -dilaaurine synthétique.

1° *Préparation de l' α - β -dilaaurine.* — Ce glycéride provient de l'action du laurate d'argent sur la dibromhydrine α - β à 100-110° pendant 5 heures. Nous avons utilisé :

α - β -Dibromhydrine (Kahlbaum)	1 gr.
Laurate d'argent	2 gr. 50

Le produit de la réaction a été extrait à l'éther qui abandonne par évaporation de petits cristaux fondant à 22-23°. L' α - β -dilaaurine mélangée à la dilaaurine provenant de la saponification partielle de la dilauroazélaïne donne une huile cristallisant vers 10° ; cette expérience tend à démontrer que l'acide laurique ne se trouve pas en β .

2° *Synthèse de l' α - α -dilaaurine.* — L' α - α -dilaaurine a été préparée de façon analogue à celle de son isomère α - β par action du laurate d'argent sur l' α - α -dichlorhydrine de la glycérine.

α - α -Dichlorhydrine (Kahlbaum)	0 gr. 50
Laurate d'argent	2 gr. 50

La dilaaurine résultant a été extraite à l'alcool à 95° ; par évaporation de celui-ci dans le vide nous avons obtenu des cristaux de ce glycéride fondant à 22-23°. Le mélange de cette α - α -dilaaurine et de la dilaaurine de saponification partielle fond à la même température.

La dilaaurine provenant de la dilauroazélaïne semble donc être l' α - α -dilaaurine.

Ce glycéride semble être identique à la dilaaurine de Grün et Schacht ⁽¹⁾ susceptible d'exister sous deux formes : l'une, liquide à la température ordinaire, préparée par action de l'acide laurique, sur l'éther disulfurique de la glycérine, l'autre ; solide fondant à 57°, stable, obtenue par action sur la dichlorhydrine glycérique du laurate de potassium soigneusement desséché. Pour obtenir la dilaaurine cristallisée il est nécessaire d'après Grün et Schacht d'opérer l'extraction avec de l'éther anhydre sur sodium ; en effet si l'extraction est faite à l'aide de chloroforme, alcool, acétone, ligroïne, c'est la forme huileuse qui est obtenue ; cette forme huileuse se transformerait à la longue en la forme cristalline.

(1) *Deuts. chem. Gesell.*, 1907, t. 40, p. 1778-1792.

CHAPITRE V

ÉTUDE DU BEURRE DE KARITÉ ET DE LA DIBUTYROAZÉLAÏNE

Le beurre de Karité ⁽¹⁾, ainsi d'ailleurs que le beurre d'Illipé que nous venons d'étudier, est de plus en plus employé aujourd'hui en chocolaterie comme succédané du beurre de cacao auquel il est substitué en partie ; nous avons pu nous en procurer quelques échantillons qui ont été étudiés après oxydation permanganique.

CONSTANTES. — Les trois échantillons étudiés répondaient aux constantes suivantes :

	A	B	C
Indice de saponification	199,6	197,8	198,9
Indice d'iode	45,72	45,4	46,1
Indice d'acidité exprimé en acide			
stéarique	0,67	0,91	0,83 p. 100
Insaponifiable	1,3	1,7	1,5 p. 100

COMPOSITION. — Après oxydation permanganique ces trois beurres nous ont fourni des résultats sensiblement identiques qui nous conduisent à donner au beurre de Karité la composition approximative suivante :

Glycérides totalement saturés.	7,298	{	Tributyryne	3,11
			Arachidodipalmitine . . .	0,96
			Dibutyrostéarine.	3,10
Glycérides disaturés mono-éthyléniques exprimés en éthers oléiques	73,58	{	Dipalmitooléine	19,20
			Dibutyrooléine	54,38
Glycérides monosaturés di-éthyléniques exprimés en éthers oléiques	18,7		Palmitodioléine	18,7

(1) *C. R. Ac. Sc.*, 1931, t. 192, p. 953.

Oxydation permanganique du beurre de Karité.

50 gr. de graisse dissous dans 500 cm³ d'acétone ont été oxydés par 200 gr. de permanganate de potassium pulvérisé.

Le mode opératoire a été exactement le même que celui suivi pour l'oxydation du beurre d'Illipé.

GLYCÉRIDES NEUTRES. — La solution acétonique débarrassée du permanganate en excès par quelques centimètres cubes de bisulfite de sodium est filtrée afin d'éliminer les sulfates de manganèse, sodium et potassium insolubles. Le filtrat est distillé sous pression réduite. Le résidu repris par l'éther cède à celui-ci 3 gr. 649 soit 7 gr. 298 p. 100 de produit neutre fondant vers 34-35°.

Nous avons séparé les glycérides saturés par cristallisations fractionnées dans l'alcool à la température de 0°. Après 24 heures la liqueur est filtrée sur plaque de Büchner, il reste sur le filtre un produit insoluble.

Tributyryne. — Le filtrat évaporé dans le vide sulfurique abandonne 1 gr. 555 soit 3,11 p. 100 d'un produit huileux, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme, insoluble dans l'éther de pétrole, le benzène, s'émulsionnant facilement avec l'eau. Cette huile a été identifiée à la tributyrine.

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE. — Cette opération a été effectuée :

- 1° par saponification à l'aide de potasse alcoolique environ N/10 ;
- 2° par dosage de l'acide butyrique à l'état de butyrate d'argent.

1° *Saponification à l'aide de potasse alcoolique environ N/10.* — Pour une prise d'essai de 1 gr. 555 nous avons utilisé 20 cm³ de potasse environ N/10 (10 cm³ d'acide chlorhydrique N/10 neutralisent 13 cm³ de potasse) ce qui correspond à un poids moléculaire de 301,5 (théorie 302).

2° *Dosage de l'acide butyrique à l'état de butyrate d'argent.* — La solution alcaline provenant de la saponification est concentrée afin d'éliminer l'alcool, puis additionnée de 15 cm³ 5 d'acide sulfurique

N/10 qui libère l'acide butyrique. La liqueur acide est ensuite soumise à un entraînement par la vapeur d'eau. Le distillat renfermant l'acide butyrique est recueilli puis neutralisé exactement à l'aide d'une solution diluée de soude.

On ajoute alors à la solution de butyrate de sodium portée à 60-70° une solution également chaude de nitrate d'argent. La liqueur est abandonnée à l'obscurité ; il se précipite du butyrate d'argent insoluble qui est recueilli sur creuset de Gooch. Le précipité est lavé, séché à l'étuve à 100-110° puis pesé. Nous avons obtenu ainsi 1 gr. 4385 de butyrate d'argent (théorie 1,467).

Arachidodipalmitine. — Les produits insolubles dans l'alcool à 95° sont soumis à la cristallisation fractionnée dans l'acétone, nous avons pu isoler ainsi 0 gr. 48 d'un produit blanc, cristallisé, fondant à 64° qui est de l'arachidodipalmitine.

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE. — Cette opération a été effectuée par saponification à l'aide de potasse alcoolique. Pour une prise d'essai de 0 gr. 454 nous avons utilisé 20 cm³ 7 de potasse alcoolique environ N/10 (10 cm³ d'acide chlorhydrique N/10 correspondent à 13 cm³ de potasse) ce qui donne un poids moléculaire de 863,7 (théorie 862).

Outre cette détermination, nous avons examiné les acides issus de la saponification et nous avons isolé par cristallisations fractionnées dans l'alcool un acide peu soluble qui a été identifié à l'*acide arachidique* (point de fusion trouvé 72-73°, théorie 75° ; poids moléculaire trouvé 310, théorie 312) et un acide beaucoup plus soluble qui est l'*acide palmitique* (point de fusion trouvé 59-60°, théorie 61° ; poids moléculaire trouvé 258,4, théorie 256).

Dibutyrostéarine. — Les liqueurs mères, acétoniques concentrées et soumises à la cristallisation fractionnée ont abandonné 1 gr. 50 soit 3 gr. 10 p. 100 de dibutyrostéarine. Ce glycéride fond à 38° (bloc Maquenne).

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE. — Cette détermination a été effectuée :

- 1° par saponification à l'aide de potasse alcoolique et complétée ;
- 2° par dosage de l'acide butyrique sous forme de butyrate d'argent.

1° *Saponification à l'aide de potasse alcoolique.* — Pour une prise d'essai de 0 gr. 728, nous avons utilisé 34 cm³ 5 de potasse, environ N/10 (10 cm³ HCl correspondent à 13 cm³ de KOH) ce qui correspond à un poids moléculaire de 408 (théorie 398).

2° *Dosage de l'acide butyrique à l'état de butyrate d'argent.* — Le mode opératoire suivi est identique à celui du dosage de l'acide butyrique dans la tributyrine. Nous avons obtenu pour la prise d'essai précédente 0 gr. 7095 de butyrate d'argent (théorie 0 gr. 7094).

GLYCÉRIDES ACIDES. — Après traitement du produit brut d'oxydation par la méthode habituelle nous avons obtenu 37 gr. 8 de glycérides acides ayant un *indice d'acidité de 130,4*.

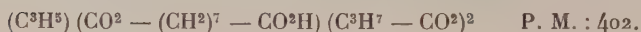
Par cristallisations fractionnées dans l'alcool à 95°-acétone nous avons isolé :

1° 22 gr. d'un glycéride acide, liquide, soluble dans l'alcool, identifié à la *dibutyroazélaïne* ce qui correspond à 54 gr. 38 p. 100 de dibutyrooléine dans le beurre de Karité.

2° 8 gr. 5 de *Dipalmitomonoazélaïne* qui après purification dans l'éther de pétrole fond à 62°, mélangée à l' α - α -dipalmito- β -azélaïne le point de fusion n'est pas abaissé; cette expérience nous permet de conclure à l'identité des deux produits.

3° 7 gr. 3 d' α - α -diazéla β -monopalmitine ce qui correspond à 18 gr. 7 p. 100 de glycérides monosaturés diéthyléniques exprimés en éthers oléiques.

Etude de la dibutyroazélaïne



PROPRIÉTÉS. — La dibutyroazélaïne se présente comme une huile jaune, transparente; sa densité à 15° est de 0,9677. Elle est soluble dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme, l'éther, elle s'émulsionne avec l'eau assez facilement; elle est soluble dans l'éther de pétrole et le benzène. Les sels de potassium, sodium et lithium sont solubles dans l'alcool et l'eau.

Détermination du poids moléculaire. — Cette opération a été effectuée ;

1° Par acidimétrie à l'aide de potasse alcoolique environ N/10.

2° Par saponification à l'aide de potasse alcoolique.

Dans la première opération pour une prise d'essai de 0 gr. 970, nous avons utilisé 31 cm³ 8 de potasse environ N/10 (10 cm³ HCl N/10 correspondent à 13 cm³ de KOH) ce qui donne un poids moléculaire de 396,5 (théorie 402).

Dans la seconde opération pour la même prise d'essai nous avons employé 12 cm³ 7 de potasse environ N (10 cm³ HCl N correspondent à 13 cm³ KOH) ce qui donne un poids moléculaire de 396,8 (théorie 402).

Essai de saponification partielle de la dibutyroazélaïne. — Nous avons essayé de saponifier partiellement la dibutyroazélaïne comme nous l'avons fait avec la distéaro- β -azélaïne, l' α -monostéaro- α -monopalmito- β -azélaïne et l' α - α -dilauro- β -azélaïne en vue d'obtenir une dibutyryne. Les résultats n'ont pas été satisfaisants; en effet, la saponification intéresse non seulement l'acide azélaïque mais l'acide butyrique.

CHAPITRE VI

COMPOSITION DU BEURRE DE VACHE. ÉTUDE DE LA LAUROBUTYROAZÉLAÏNE

Nous nous sommes proposé, dans ce chapitre, d'étudier en particulier la composition du beurre de vache. Celui-ci ne renfermerait d'après de Conno et Scopinaro ⁽¹⁾ que 14 p. 100 environ de glycérides solides (myristodipalmitine 10 p. 100, myristodistéarine 4 p. 100); les autres glycérides forment d'après ces auteurs un mélange liquide riche en acides volatils de poids moléculaire relativement faible et d'acides non saturés liquides, formés surtout d'acide oléique. Hilditch appliquant récemment sa méthode d'oxydation permanganique aux *beurres de Nouvelle-Zélande* ⁽²⁾ et d'*Angleterre* ⁽³⁾ en donna la composition suivante :

Glycérides mixtes totalement saturés.	30 p. 100
Glycérides monooléodisaturés.	34 p. 100
Glycérides dioléomonosaturés.	36 p. 100

Il n'étudia cependant pas les glycérides azélaïques résultants.

Nous avons utilisé la méthode de Hilditch en vue de l'analyse de deux beurres français d'origine différente ; les éthers azélaïques ont été ensuite séparés par cristallisations fractionnées. Les résultats identiques obtenus avec les deux graisses nous ont amené à admettre la composition suivante du beurre de vache (les glycérides éthyléniques sont exprimés en éthers oléiques).

Glycérides totalement	{ liquides . . . 20,3	{ Dipalmitomyristine. . . 11,2
saturés . . . 35,80	{ solides . . . 15,2	{ Distéaromyristine . . . 3,9
Glycérides monooléodisaturés . . . 61,39		{ Distéarooléine . . . 3,13
		{ Laurobutyroléine . . . 57

⁽¹⁾ *Ann. Chim. ital.*, 1929, t. 19, p. 55-65.

⁽²⁾ *Analyst*, 1929, t. 54, p. 75; *Biochem. Journ.*, 1930, t. 34, p. 1098.

⁽³⁾ *Biochem. Journ.*, 1931, t. 35, p. 507.

CONSTANTES. — Les deux beurres examinés répondaient aux constantes suivantes :

	A (Beurre de ferme) (région de Coutances)	B (Beurre commercial) (région d'Isigny)	
Humidité	8,5	17	p. 100
Cendres.	0,5	0,3	»
Acidité exprimée en acide butyrique .	1,82	1,52	»
Indice de saponification.	230,1	225,8	»
Indice d'iode	41,7	39,3	»
Indice acides volatils solubles. . . .	27,2	27,5	»
Indice acides volatils insolubles . . .	2,4	2,3	»
Indice acides gras solubles	5,5	5,4	»
Indice acides gras insolubles	87,5	87,8	»

B. — OXYDATION DU BEURRE SUIVANT LA MÉTHODE DE HILDITCH

L'oxydation a été effectuée sur la matière grasse du beurre.

41 gr. 5 de graisse dissous dans 500 cm³ d'acétone, sont oxydés par 100 gr. de permanganate de potassium suivant la méthode déjà décrite.

L'oxydation terminée la liqueur est filtrée après refroidissement, sur une plaque de Büchner. On obtient d'une part une solution acétonique des glycérides saturés non attaqués, d'autre part il reste sur le filtre les sels de potassium des glycérides azélaïques mêlés de bioxyde de manganèse.

GLYCÉRIDES NEUTRES SATURÉS. — La solution acétonique est colorée par un excès de permanganate n'ayant pas réagi. Le permanganate est détruit par quelques centimètres cubes de bisulfite de sodium. L'opération est ensuite conduite comme dans le cas du beurre d'Il-lipé. La solution éthérée lavée puis séchée sur du sulfate de sodium anhydre est ensuite évaporée dans le vide sulfurique; elle abandonne 14 gr. 9 de produits neutres soit 35,8 p. 100.

Les glycérides ont été séparés ensuite par la méthode de cristallisations fractionnées dans l'alcool-chloroforme (mélange formé de 2/3 d'alcool et 1/3 de chloroforme). En maintenant la liqueur à la température de 0° nous avons obtenu ainsi 6 gr. 5 d'un produit blanc insoluble. Les liqueurs mères abandonnent par évaporation 8 gr. 3 d'un produit huileux.

a) *Glycérides solides*. — Les produits insolubles ont été soumis à la cristallisation fractionnée dans l'acétone-chloroforme, nous avons isolé :

1° de la myristodipalmitine ;

2° de la myristodistéarine.

1° MYRISTODIPALMITINE. — La liqueur acétone-chloroforme est abandonnée pendant 48 heures à la température de 0° environ ; il se forme un précipité cristallin isolé par filtration sur plaque de Büchner ; nous avons obtenu ainsi 4 gr. 65 d'un produit fondant à 49-50° qui a été identifié à la myristodipalmitine de Conno et Scopinaro (*loc. cit.*) laquelle fond à 51°.

Détermination du poids moléculaire. — Cette opération a été effectuée par saponification. Pour une prise d'essai de 1 gr. 293 il a fallu employer 10 cm³ 5 de potasse alcoolique N/2 ce qui correspond à un poids moléculaire de 738,6 (théorie 740).

Cette détermination a été complétée par l'identification des acides.

Identification des acides. — Les acides issus de la saponification sont purifiés et séparés par cristallisations fractionnées dans l'alcool à 95°. On a isolé ainsi un acide peu soluble identifié à l'*acide palmitique* (Point de fusion trouvé 59-60°, théorie 61° ; poids moléculaire trouvé 253°, théorie 256). Les eaux-mères par évaporation abandonnent l'*acide myristique* (Point de fusion trouvé 55-56°), théorie 57° ; poids moléculaire trouvé 230, théorie 228).

2° MYRISTODISTÉARINE. — Les eaux-mères de cristallisation de la myristodipalmitine concentrées sont soumises à la cristallisation fractionnée ; elles abandonnent ainsi 1 gr. 65 d'un produit blanc bien cristallisé identifié à la *myristodistéarine* déjà isolée par les auteurs Italiens. Ce produit fond à 56-57° (Myristodistéarine de De Conno et Scopinaro 57°).

Détermination du poids moléculaire par saponification. — Pour une prise d'essai de 0 gr. 983 il a fallu 38 cm³ de potasse N/10 ce qui correspond à un poids moléculaire de 775,8 (théorie 778).

b) *Glycérides liquides*. — Les solutions alcooliques séchées dans le vide ont abandonné 8 gr. 30 d'un produit huileux, neutre, ce qui

correspond à 20,4 p. 100 de glycérides liquides neutres dans le beurre de vache. Par cristallisations dans divers solvants nous n'avons pu séparer les glycérides formant ce mélange. Nous avons déterminé seulement :

- 1^o l'indice de saponification ;
- 2^o l'indice des acides gras insolubles ;
- 3^o l'indice des acides gras solubles.

Nous avons caractérisé en outre quelques-uns des acides étherifiant la glycérine.

1^o *Indice de saponification.* — Pour une prise d'essai de 0 gr. 556 nous avons utilisé 30 cm³ 7 de potasse N/10 ce qui correspond à un indice de saponification de 307.

2^o *Indice des acides gras insolubles.* — Cet indice a été déterminé par la méthode habituelle employée dans l'analyse des corps gras ; pour l'huile neutre considérée il est de 73,39.

3^o *Indice des acides solubles.* — La solution aqueuse provenant des eaux de lavage des acides issus de la saponification présente une odeur désagréable d'acide butyrique ; pour obtenir la neutralisation en présence de phtaléine comme indicateur il a fallu employer 14 cm³ 1 de potasse N/1 ce qui correspond à 22,1 p. 100 d'acides solubles exprimés en acide butyrique.

Les acides contenus dans la solution sont tous entraînaibles par la vapeur d'eau.

Caractérisation de quelques acides. — a) Les acides gras insolubles ont été séparés par cristallisations fractionnées dans l'alcool à la température de 0°. Nous avons isolé de l'*acide myristique* (point de fusion trouvé 55-56°, théorie 57 ; poids moléculaire trouvé 225, théorie 228) et un acide beaucoup plus soluble qui est identifié à l'*acide laurique* (point de fusion trouvé 40-41, théorie 44 ; poids moléculaire trouvé 205, théorie 220).

b) La solution des acides gras solubles ne renferme pas uniquement de l'*acide butyrique* ; en effet, précipitant les acides contenus dans la liqueur après entraînement par la vapeur d'eau à l'état de sel d'argent, et dosant l'argent dans le précipité, nous avons trouvé un poids de métal nettement inférieur à la théorie.

GLYCÉRIDES ACIDES. — Les sels de potassium des glycérides azélaïques mêlés de bioxyde de manganèse ont été traités suivant la technique habituelle. La solution étherée finale abandonne 21 gr. 5 d'éthers azélaïques acides. Ces glycérides ont été séparés par la méthode de cristallisations dans l'acétone ; nous avons séparé ainsi :

1^o 1 gr. 15 de *distéaroazélaïne* identifiée à l' α -distéaro- β -azélaïne synthétique. Ce glycéride correspond à 3,13 p. 100 de glycérides distéaromonoéthylénique exprimé en éther oléique.

2^o Par concentration et évaporation dans le vide sulfurique des solutions mères nous avons obtenu 20 gr. d'une huile entièrement soluble dans l'alcool qui est une *laurobutyroazélaïne* laquelle se trouve dans le beurre de vache dans la proportion de 57 p. 100 à l'état de glycéride monoéthylénique exprimé à l'état de laurobutyrooléine.

Etude de la laurobutyroazélaïne.

$(C^3H^5)(CO^2C^3H^7)(CO^2 - (CH^2)^{10} - CH^3)(CO^2 - (CH^2)^7 - CO^2H)$. P. M. : 514.

PROPRIÉTÉS. — Ce glycéride se présente sous forme d'une huile, soluble en toute proportion dans l'éther, l'acétone, le chloroforme, l'alcool. Sa densité est inférieure à celle de l'eau (à 15°, $d = 0,992$).

Les sels de sodium, potassium et lithium de la laurobutyroazélaïne sont solubles dans l'eau, seul le sel de lithium est soluble dans l'alcool.

Détermination du poids moléculaire. — Cette opération a été effectuée :

1^o Par un dosage acidimétrique à l'aide de potasse N/10.

2^o Par saponification à l'aide de potasse alcoolique N/1.

Dans la première opération pour une prise d'essai de 0 gr. 503 nous avons employé 9 cm³ 8 de potasse N/10 ce qui correspond à un poids moléculaire de 513,2 (théorie 514).

Dans la seconde opération pour une prise d'essai de 5 gr. 105 il a fallu 39 cm³ 8 de potasse N/1 ce qui correspond à un poids moléculaire de 513,8 (théorie 514).

Examen des acides issus de la saponification. — Les acides provenant de la saponification ont été précipités par 9 cm³ 8 d'acide chlor-

hydrique N. La liqueur a été mise à cristalliser à la température de la glace fondante puis filtrée, il reste sur le filtre un mélange d'acide laurique et azélaïque. Dans le filtrat nous avons dosé l'acide butyrique après entraînement à la vapeur d'eau à l'état de butyrate d'argent (acide butyrique trouvé 16,8 p. 100, théorie 17,12).

Les acides laurique et azélaïque ont été séparés de la façon suivante : après neutralisation des acides insolubles mis en suspension dans l'eau à l'aide de 29 cm³ 8 d'une solution N/1 de potasse nous avons ajouté 14 cm³ 9 d'acide chlorhydrique N. *L'acide laurique* précipité a été séparé par filtration, dans le filtrat se trouve l'acide azélaïque à l'état d'azélate acide de potassium. Après acidification de la liqueur et reprise par l'éther nous avons retiré 1 gr. 843 d'acide azélaïque correspondant à 36,1 p. 100 (théorie 36,57).

Essai de saponification partielle de la laurobutyroazélaïne. — De même que la dibutyroazélaïne étudiée dans le chapitre précédent la laurobutyroazélaïne n'a pu être saponifiée partiellement ; la molécule entière étant intéressée dans la réaction.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DE MÉLANGES EN PROPORTIONS VARIABLES DE : BEURRE DE CACAO,
BEURRE DE KARITÉ ; BEURRE DE VACHE, BEURRE DE KARITÉ ; BEURRE
DE CACAO, BEURRE D'ILLIPÉ ; BEURRE DE VACHE, BEURRE D'ILLIPÉ

Nous nous sommes proposé, dans ce chapitre, d'étudier par la méthode de Hilditch des mélanges en proportions variables des graisses examinées précédemment. Nous avons essayé d'utiliser l'*indice d'acidité azélaïque* créé par l'oxydation des glycérides éthyléniques (transformation de ceux-ci en éthers azélaïques acides) en vue de la recherche des falsifications (Nous appelons *indice d'acidité azélaïque* le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour saturer l'acidité de un gramme du mélange des glycérides azélaïques après oxydation permanganique de la matière grasse).

A. — ÉTUDE DE MÉLANGES EN PROPORTIONS VARIABLES DE BEURRE DE CACAO-BEURRE DE KARITÉ

1° Nous avons soumis à l'oxydation un *mélange de 75 p. 100 de beurre de cacao et de 25 p. 100 de beurre de Karité*. La recherche de la falsification par la détermination habituelle des indices ne nous a pas permis de déceler la fraude, les indices étant en effet à peine différents de ceux du beurre de cacao pur.

Détermination de l'indice d'acidité azélaïque. — Nous avons opéré de la façon suivante :

50 gr. de la graisse ont été oxydés suivant la technique habituelle. Après oxydation les glycérides neutres en solution dans l'acétone ont été séparés par filtration. Le produit insoluble resté sur le filtre (sels de potassium des glycérides azélaïques mêlés de bioxyde de manga-

nèse) a été traité par le bisulfite de sodium suivant le procédé déjà indiqué.

Les éthers acides résultant de l'oxydation ont été soigneusement lavés à l'eau distillée afin d'éliminer toute trace d'acide minéral, puis séchés dans le vide sulfurique. Nous avons ensuite déterminé l'indice d'acidité azélaïque par acidimétrie à l'aide de potasse alcoolique N/10; dans le cas de ce mélange l'indice d'acidité créé est de 106,8.

Nous savons que l'indice d'acidité azélaïque du beurre de cacao pur est de 98,10, celui du beurre de Karité 130,4, portant l'indice trouvé sur une courbe convenablement tracée il semblait que nous puissions trouver le pourcentage des constituants du mélange, c'est ce que nous avons constaté.

2° *Tracé de la courbe.* — Afin de tracer la courbe permettant de déceler la falsification du beurre de cacao par le beurre de Karité, nous avons déterminé l'indice d'acidité azélaïque de mélanges à 50 p. 100 de beurres de cacao et de Karité et à 25 p. 100 de beurre de cacao et 75 p. 100 de beurre de Karité. Les indices trouvés ont été les suivants :

Indice d'acidité azélaïque du mélange à 50 p. 100 . . .	114,8
Indice d'acidité azélaïque du mélange à 25 p. 100 beurre de cacao et 75 p. 100 beurre de Karité.	123

A l'aide de ces indices nous avons pu construire la courbe suivante (courbe 1) :

N. B. Sauf dans le cas du mélange à 75 p. 100 de beurre de Karité la méthode habituelle des indices ne nous aurait pas permis de conclure avec certitude à la fraude.

B. — ETUDE DE MÉLANGES EN PROPORTIONS VARIABLES DE BEURRE DE VACHE-BEURRE DE KARITÉ

Nous avons suivi le même mode opératoire que pour les mélanges beurre de cacao-beurre de Karité ; voici les résultats obtenus :

Indice d'acidité du mélange à 75 p. 100 beurre de vache, 25 p. 100 beurre de Karité, 114,5.

Indice d'acidité du mélange à 50 p. 100 beurre de vache, 50 p. 100 beurre de Karité, 120,3.

Indice d'acidité du mélange à 25 p. 100 beurre de vache, 75 p. 100 beurre de Karité, 125,7.

Ces indices nous ont permis de construire la courbe 2.

N. B. : Le pourcentage des glycérides saturés dans le mélange, varie en sens inverse de l'indice d'acidité, ainsi dans les mélanges précédents nous avons :

Mélange à 25 p. 100 beurre de Karité.	.	28,6	Glycérides saturés
Mélange à 50 p. 100	»	21,55	»
Mélange à 75 p. 100	»	14,3	»

Nous avons décelé la fraude également dans un mélange rance de beurre de vache et de beurre de Karité.

Etude d'un mélange rance de beurre de vache-beurre de Karité.

— L'indice d'acidité de 100 gr. du mélange initial exprimé en mgr. de potasse est de 840.

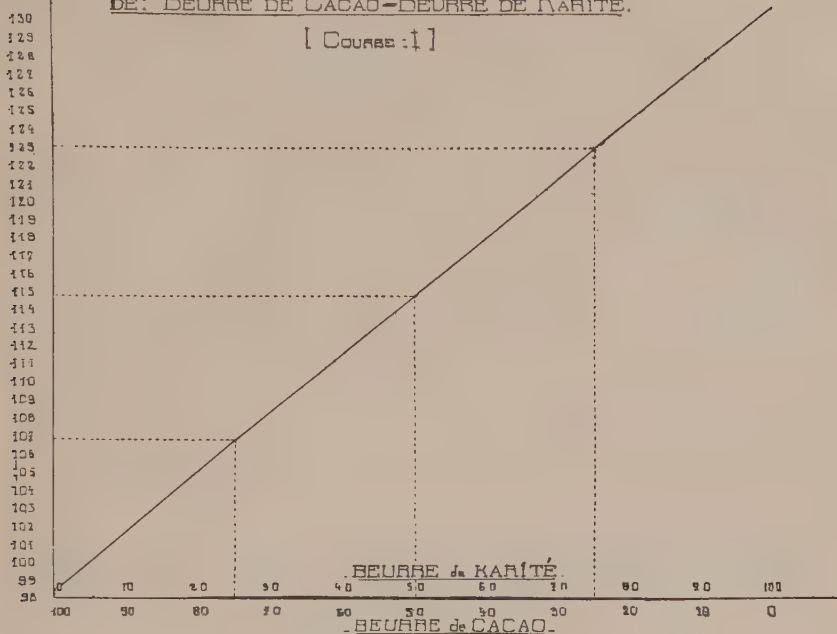
Les 100 gr. de matière grasse ont fourni par oxydation 63 gr. de produits acides ayant une acidité totale exprimée en mgr. de potasse de 8395,64, l'acidité initiale étant de 840, l'acidité créée est donc de 7555,64 ce qui correspond à un indice d'acidité azélaïque de 119,94. Nous reportant à la courbe nous voyons que cet indice correspond à un mélange de 48 p. 100 de beurre de Karité et de 52 p. 100 de beurre de vache (le mélange examiné avait été fait à parties égales deux mois avant cette expérience).

C. — ETUDE DE MÉLANGES EN PROPORTIONS VARIABLES DE BEURRE DE CACAO-BEURRE D'ILLIPÉ

Nous avons étudié divers mélanges de ces deux graisses de la même façon que les mélanges précédents, les résultats ont été moins satisfaisants, les deux indices d'acidité étant relativement voisins (indice d'acidité azélaïque : beurre de cacao 98,1, beurre d'Illipé 109,7). Il est donc difficile dans ce cas de conclure avec certitude au pourcentage des mélanges examinés, nous n'avons pu conclure qu'à la fraude (courbe 3).

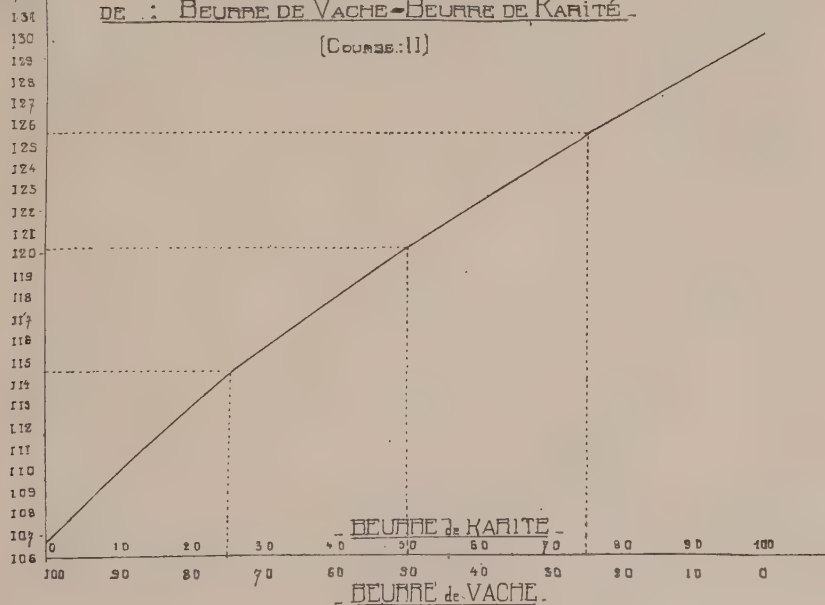
Indice
d'acidité

DIAGRAMME DE MÉLANGES
DE : BEURRE DE CACAO - BEURRE DE KARITÉ.
[COURSE : I]



Indice
d'acidité

DIAGRAMME DE MÉLANGES
DE : BEURRE DE VACHE - BEURRE DE KARITÉ.
[COURSE : II]



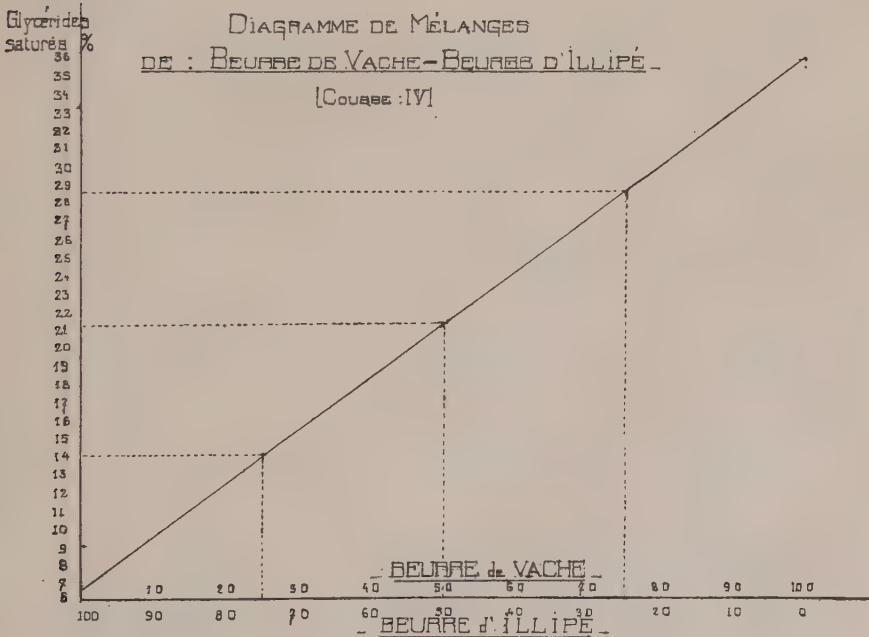
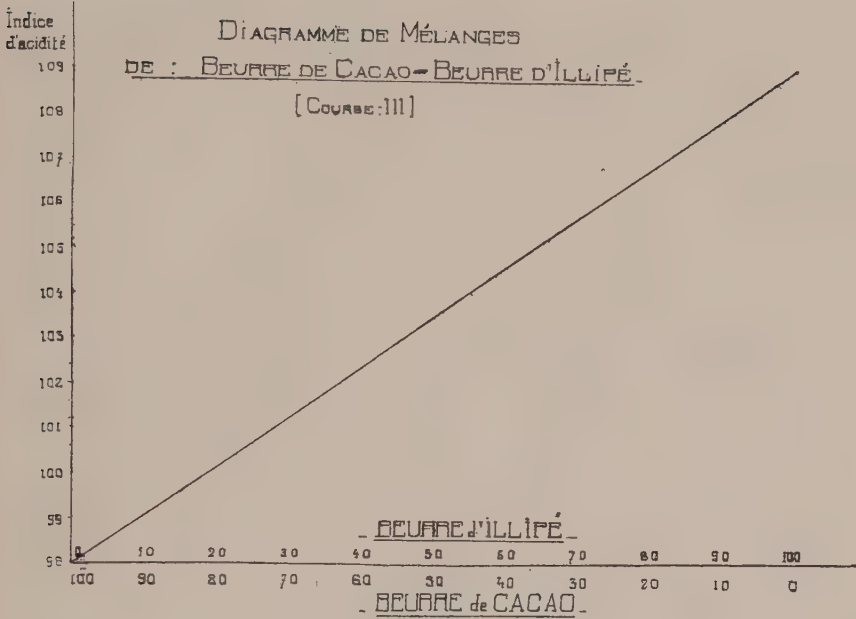
D. — ETUDE DE MÉLANGES EN PROPORTIONS VARIABLES
DE BEURRE DE VACHE-BEURRE D'ILLIPÉ

Les mélanges étudiés fournissent des indices d'acidité azélaïque très voisins de ceux des matières grasses pures (beurre de vache 107, beurre d'Illipé 109,7) cet indice n'a pu nous être dans ce cas d'aucun secours pour la recherche de la fraude. Les falsifications et le pourcentage ont été décelés approximativement par le dosage des glycérides neutres.

Le tableau suivant nous a permis d'établir la courbe utilisée dans nos recherches (courbe 4).

		Glycérides saturés p. 100	
		—	
Beurre de vache pur	35,8		
Beurre de vache 75, beurre d'Illipé 25	28	trouvé	28,54 calculé
» 50, » 50	21,20	»	21,29 »
» 25, » 75	13,82	»	14,05 »
Beurre d'Illipé pur	6,78		

CONCLUSIONS. — La méthode d'oxydation permanganique de Hil-ditch nous a permis d'étudier un certain nombre de mélange de matière grasse; nous avons pu, à l'aide de l'*indice d'acidité azélaïque* déceler la fraude et dans quelques cas, en le complétant par la détermination des glycérides saturés, connaître le pourcentage de la falsification.



CONCLUSIONS

1. L'oxydation permanganique des corps gras en solution acétonique offre une nouvelle méthode d'investigation ; elle permet la séparation rapide des glycérides saturés des glycérides mixtes éthyléniques, ceux-ci sont en effet transformés en éthers azélaïques acides.

Nous avons étudié à l'aide de cette méthode l'huile de ricin officinale, les beurres de cacao, d'Illipé, de Karité et le beurre de vache.

1° *Huile de ricin officinale*. — L'huile de ricin officinale semble formée uniquement de glycérides triéthyléniques, elle n'a fourni en effet après oxydation que la *triazélaïne* (liquide à la température ordinaire). Cependant de nombreux auteurs ont signalé dans les acides de saponification de l'huile de ricin l'*acide dioxystéarique*. L'existence de cet acide saturé dans ce corps gras n'est pas infirmée par le résultat de nos recherches ; en effet cet acide dialcool α soumis à l'oxydation permanganique fournit comme nous l'avons montré les mêmes produits d'oxydation que les acides ricinoléique et oléique, c'est-à-dire de l'acide azélaïque et de l'acide pélargonique. La tri-dioxystéarine de même que la trioléine, soumise à l'oxydation permanganique se transforme en triazélaïne.

2° *Beurre de cacao*. — La composition du beurre de cacao résultant de nos recherches serait la suivante :

Glycérides totalement saturés (formés presque uniquement de tristéarine).	3,00 p. 100
α -Palmito- α -stéaro- β -oléine	36,20 »
α - α -Dipalmito- β -oléine.	28,40 »
β -Palmito- α - α -dioléine	15,00 »
β -Stéaro- α - α -dioléine	9,80 »
Trioléine	1,47 »

Ces glycérides éthyléniques fournissent, comme nous l'avons montré au cours de ce travail, les éthers azélaïques correspondants; nous avons étudié particulièrement l'un de ceux-ci : l'*α-palmito-α-stéaro-β-azélaïne* (Point de fusion 59°).

Cet éther offre une particularité intéressante due à la présence dans sa molécule de l'acide azélaïque diacide de poids moléculaire relativement faible et de propriétés plus acides que celles des deux autres acides constitutants; ces caractères permettaient de penser qu'il était possible d'enlever facilement par saponification partielle l'acide azélaïque, c'est ce que nous avons constaté. Traitée par une lessive alcaline en quantité convenablement choisie l'*α-palmito-α-stéaro-β-azélaïne* est saponifiée partiellement, l'acide azélaïque est enlevé à la molécule et il reste, surnageant la liqueur alcaline un produit blanc, neutre qui est l'*α-monopalmito-α-monostéarine*; ce glycéride fond à 34° et se présente en cristaux micacés. A partir de ce diéther nous avons préparé l'*α-palmito-α-stéaro-β-oléïne* fondant à 39° et l'*α-palmito-α-stéaro-β-acétine* fondant à 25°.

De même que l'*α-palmito-α-stéaro-β-azélaïne*, les glycérides azélaïques disaturés, dans lesquels les deux autres acides éthérifiant la glycérine sont de poids moléculaires élevés, sont susceptibles d'être saponifiés partiellement; ainsi l'*α-α-dipalmito-β-azélaïne* (point de fusion 61°) a fourni avec un rendement théorique l'*α-α-dipalmitine* (point de fusion 68°).

3° *Beurre d'Illipé*. — Sa composition est la suivante :

<i>Glycérides totalement saturés</i>	6,78	{	<i>β-Palmito-α-α-distéarine</i>	5,20
			<i>Tristéarine</i>	1,40
<i>Glycérides disaturés monoéthyléniques</i> (exprimés en éthers oléiques)	61,50	{	<i>α-α-Dilauro-β-oléïne</i>	21,30
			<i>α-α-Distéaro-β-oléïne</i>	40,20
<i>Glycérides monosaturés diéthyléniques</i> (exprimés en éthers oléiques)	8,90	{	<i>β-Stéaro-α-α-dioléïne</i>	5,40
			<i>β-Palmito-α-α-dioléïne</i>	3,50
<i>Glycérides triéthyléniques</i>	12,22		<i>Trioléïne</i>	12,22

L'*α-α-dilauro-β-azélaïne* (point de fusion 44°) est susceptible d'être saponifiée partiellement de la même façon que l'*α-palmito-α-stéaro-β-azélaïne* en donnant de l'*α-α-dilaurine* fondant à 23°.

4° *Beurre de Karité*. — L'oxydation permanganique de cette graisse a permis de lui donner la composition suivante :

<i>Glycérides totalement saturés</i>	7,29	{	Tributyryne	3,11
			Arachidodipalmitine	0,96
			Dibutyrostéarine	3,10
<i>Glycérides disaturés monoéthyléniques</i> (exprimés en éthers oléiques)	73,58	{	α - α -Dipalmito- β -oléine	19,20
			Dibutyrooléine	59,38
<i>Glycérides monosaturés diéthyléniques</i> (exprimés en éthers oléiques)	18,70		β -Palmito- α - α -dioléine	18,7

Nous n'avons pu enlever par saponification partielle l'acide azélaïque à la dibutyroazélaïne en vue d'obtenir une dibutyryne ; en effet la molécule entière est intéressée par la réaction.

5° *Beurre de vache*. — La composition de cette graisse est la suivante :

<i>Glycérides totalement saturés</i>	35,80	{	Liquides	20,30	
			Solides	15,2	{ Dipalmitomyristine 11,2 Distéaromyristine 3,9
<i>Glycérides monooléodisaturés</i>	60,13	{	α - α -Distéaro- β -oléine	3,13	
			Laurobutyrooléine	57,00	

La laurobutyroazélaïne (liquide huileux) de même que la dibutyroazélaïne retirée du beurre d'Illipé n'a pu être saponifiée partiellement.

II. *Indice d'acidité azélaïque*. — Nous appelons indice d'acidité azélaïque le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour saturer l'acidité de 1 gr. du mélange des glycérides azélaïques après oxydation permanganique de la matière grasse. La détermination de ce nouvel indice a permis de conclure à la fraude dans le cas de mélanges simples des beurres étudiés précédemment.

En plus de la détermination de cet indice, la détermination du pourcentage des glycérides neutres permet dans le cas de mélanges de beurre d'Illipé-beurre de vache de déterminer le pourcentage des deux constituants.

III. Nous avons en outre dans un chapitre spécial étudié un certain nombre de glycérides azélaïques synthétiques nouveaux ; quelques-

uns d'entre eux ont été utilisés afin d'identifier les éthers azélaïques retirés après oxydation des matières grasses. Nous avons préparé les éthers suivants :

Ether- α -azélaïque de l'aldéhyde hydroxypyruvique (liquide).

β -Monoazélaïne (liquide).

α - α -Distéaro- β -azélaïne (point de fusion 67°).

α - β -Distéaro- α -azélaïne (point de fusion 67°).

α - α -Dipalmito- β -azélaïne (point de fusion 62°).

α - β -Dipalmito- α -azélaïne (point de fusion 62°).

β -Monostéaro- α - α -diazélaïne (point de fusion 61°).

β -Monopalmito- α - α -diazélaïne (point de fusion 57°).

Triazélaïne (liquide).

Triazélaïne neutre d'éthyle (liquide).

Triazélaïne neutre de glycéryl (liquide).

VU : *Le Président,*
J. BOUGAULT.

VU : *Le Doyen de la Faculté,*
PAUL GUÉRIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

- AMBERGER (C.). — Beiträge zur Kenntniss der Glyceride des Butterfettes (*Zeits. f. Unters. d. Nahr. Genussm.*, 1913, t. 26, p. 65-85).
- AMBERGER (C.). — II. Beiträge zur Kenntniss der Glyceride des Butterfettes (*Zeits. f. Unters. d. Nahr. Genussm.*, 1918, t. 35, p. 313-381).
- AMBERGER (C.) und BAUCH (J.). — Die Glyceride des Kakaofettes (*Zeits. f. Unters. d. Nahr. Genussm.*, 1924, t. 48, p. 371-389).
- AMBERGER (C.) und BRÖMIG (K.). — Beiträge zur Synthese der Fette (Glyceride) (*Biochem. Zeit.*, 1922, t. 130, p. 252-266).
- AMBERGER (C.) und WIESCHAHN (A.). — Die Glyceride des Schweinfettes (*Zeits. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm.*, 1923, t. 46, p. 276-299).
- ARMSTRONG (E.) and HILDITCH (T.). — The constitution of natural unsaturated Fatty Acids. Part. I. A new method of Ascertaining the position of the Ethylenic linkage in acids of the oléic series (*Journ. Chem. Soc. Ind.* (Transact), 1925, t. 44, p. 43-47).
- ANDRÉ (E.). — Sur l'indice d'acétyle des matières grasses (*Bull. Soc. chim.*, 1921, t. 29, p. 745-752).
- ANDRÉ (E.). — Sur une carbure polyéthylénique; le squalène, constituant principal de certaines huiles de poissons (*Bull. Sc. pharm.*, 1920, t. 27, p. 153-158).
- BAILLY (O.). — Recherches sur la constitution des éthers phosphoriques de la glycérine (*Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1916).
- BENEDICKT (R.) und HAZURA (K.). — Ueber die Zusammensetzung der festen Fette des Thier und Pflanzenreiches (*Monat. f. Chem.*, 1889, t. 10, p. 353-356).
- BENEDICKT (R.) und ULZER (F.). — Ueber die Untersuchung von Acetylverbindungen und eine neue Methode zur Analyse der Fette (*Monat. f. Chem.*, 1887, t. 8, p. 41-48).
- BERTHELOT (M.). — Combinaisons de la glycérine avec les acides et reproduction artificielle des corps gras neutres (*Thèse Doct. ès sciences Paris*, 1854).
- BERTHELOT (M.). — Mémoire sur la combinaison de la glycérine avec les acides et sur la synthèse des principes immédiats des graisses des animaux (*Ann. Chim. Phys.*, 1854, t. 41 (3^e série), p. 216-319).
- BERTHELOT (M.). — Sur les Arachines (*Ann. Chim. Phys.*, 1856, t. 47 (3), p. 355-359).

- BERTHELOT (M.). — Sur les alcools polyatomiques (*Ann. Chim. Phys.*, 1858, t. 52 (3^e série), p. 428-432).
- BHATTACHARYA (R.) and HILDITCH (T.). — The structure of synthetic mixed triglycerides (*Proceed. Roy. Soc. Lond.*, 1930, t. 129 (A), p. 468-476).
- BHATTACHARYA (R.) and HILDITCH (T.). — The fatty acids and component glycerides of Indian ghee (*Analyst*, 1931, t. 56, p. 161-170).
- BLACKELEY (A.) and REILLY (E.). — Some data on sperm oils used for burning purposes (*Journ. Ind. Eng. Chem.*, 1917, t. 9, p. 1099-1101).
- BLYTH (A.) and ROBERTSON (G.). — Notes of experiments on Butter Fat (*Proceed. Chem. Soc.*, 1889, t. 5, p. 5).
- BÖMER (A.). — I. Beiträge zur Kenntnis der Glyceride der Fette und Öle (*Zeits. f. Unters. d. Nahr. Genussm.*, 1907, t. 14, p. 90-117).
- BÖMER (A.). — Ueber gemischte Glyceride der Palmitin- und Stearinsäure aus Hammeltalg (*Zeits. f. Unters. d. Nahr. Genussm.*, 1909, t. 17, p. 353-396).
- BÖMER (A.). — IV. Ueber Genuschte Glyceride der Palmitin und Stearinsäure aus Schweinefett (*Zeits. f. Unters. d. Nahr. Genussm.*, 1913, t. 25, p. 321-353).
- BÖMER (A.) und BAUMANN (J.). — IX. Die Glyceride der Cocosfettes (*Zeits. f. Unters. d. Nahr. Genussm.*, 1920, t. 40, p. 97-151).
- BÖMER (A.) und LIMPRICH (R.). — Die Bezeichnung der gemischten Glyceride und über synthetisches Distearin und Palmitodistearin. I. Die Bezeichnung der Gemischten Glyceride (*Zeits. f. Unters. d. Nahr. Genussm.*, 1913, t. 25, p. 353-385).
- BÖMER (A.) und SCHNEIDER (K.). — XI. Die Glyceride des Palmkernfettes (*Zeits. f. Unters. d. Nahr. Genussm.*, 1924, t. 47, p. 61-89).
- BOUGAULT (J.) et SCHUSTER (G.). — Sur un nouveau triglycéride obtenu à partir du beurre de cacao, une palmitostéaroazélaïne (*C. R. Ac. Sc.*, 1931, t. 192, p. 953).
- BOUGAULT (J.) et SCHUSTER (G.). — Sur un nouveau triglycéride obtenu à partir du beurre de cacao, une palmitostéaroazélaïne (*C. R. Ac. Sc.*, 1931, t. 192, p. 1240).
- BOUGAULT (J.) et SCHUSTER (G.). — Sur la composition du beurre de Karité (*C. R. Ac. Sc.*, 1931, t. 193, p. 362).
- BRACONNOT (H.). — Sur la nature des corps gras (*Annales de Chimie*, 1815, t. 93, p. 225-275).
- BROWNE (C.). — A contribution to the chemistry of Butter-Fat. The physical and chemical constants of Butter-Fat (*Journ. Am. Chem. Soc.*, 1899, t. 21, p. 612-633).
- BROWNE (C.). — II. The chemical composition of Butter-Fat (*Journ. Am. Chem. Soc.*, 1899, t. 21, p. 807-827).
- BUSSY et LÉCANU. — Distillation des corps gras (*C. R. Ac. Sc.*, 1826, p. 2).
- CAILLETET. — Essais et dosage des huiles. Paris, 1859 (Lacroix et Baudry, éd.).

- CALDWELL (K.) and HURTLEY (W.). — The distillation of Butter-Fat coconut-oil and their fatty acids (*Chem. Soc. (transact)*, 1909, t. 95, p. 853-861).
- CHEVREUL (E.). — Recherches chimiques sur plusieurs corps gras particulièrement sur leur combinaison avec les alcalis. 1^{er} Mémoire. Sur une substance nouvelle obtenue du savon de graisse et de potasse (5 juillet 1813). 2^e Mémoire. Examen chimique du savon de graisse de porc et de potasse (2 novembre 1813). 3^e Mémoire. De la saponification de la graisse de porc et de sa composition (4 avril 1814). 4^e Mémoire. De l'action de quelques bases salifiables sur la graisse de porc et des capacités de saturation de la magnésie et de la graisse fluide (8 mai 1815).
- CHEVREUL (E.). — 6^e Mémoire. Examen des graisses d'homme, de mouton, de bœuf, de jaguar et d'oie, 26 août 1826.
- CHRISTIAN (B.) and HILDITCH (T.). — The estimation of fully saturated glycerides as an aid in the analysis of fats (*Analyst*, 1930, t. 55, p. 75-89).
- COLLIN (G.) and HILDITCH (T.). — The component glycerides of coconut and palm-kernel fats (*Journ. Chem. Soc. Ind. (transact)*, 1928, t. 47, p. 216-269).
- COLLIN (G.) and HILDITCH (T.). — Regularities in the glycerides structure of vegetable seed. fats (*Biochem. Journ.*, 1929, t. 23, p. 1273-1289).
- COLLIN (G.), HILDITCH (T.) and LEA (C.). — The component glycerides of a mutton-tallow (*Journ. Chem. Soc. Ind. (transact)*, 1929, t. 48, p. 46-50).
- CONNO (DE) et SCOPINARO (E.). — Sulla presenza di gliceridi misti nel burro di vacca (*Ann. Chim. ital.*, 1929, t. 19, p. 55-65).
- DENIGÈS (G.). — Réactions colorées de la dioxycétone (*C. R. Ac. Sc.*, 1909, t. 148, p. 172-173).
- Nouvelles réactions de la dioxycétone (*C. R. Ac. Sc.*, 1909, t. 148, p. 282-283).
- Théorie des réactions colorées de la dioxycétone en milieu sulfurique, sa généralisation (*C. R. Ac. Sc.*, 1909, t. 148, p. 422-424).
- DHINGRA (D.), HILDITCH (T.) and VICKERY (J.). — The fatty acids and glycerides of kusum oil (*Journ. Chem. Soc. Ind. (transact)*, 1929, t. 48, p. 281-286).
- ELDRON (G.). — Alcoholysis and the composition of cocoanut oil (*Analyst*, 1913, t. 38, p. 8-11).
- ELDRON (G.). — The composition of palm kernel oil (*Analyst*, 1914, t. 39, p. 78-81).
- FAIRBOURNE (A.). — The partial esterification of polyhydric alcohols. The discovery of the first true glycéride and the Unstruswithness of the supposed structures of certain diglycerides (*Chem. Soc.*, 1930, t. 133 (1), p. 369-380).
- FAIRBOURNE (A.) and COWDREY (G.). — The partial esterification of polyhydric alcohols. The unreliability of proofs of the structure of disubstituted glycerols (*Chem. Soc.*, 1929, t. 132 (1), p. 129-135).
- FAIRBOURNE (A.) and COWDREY (G.). — The proposed standarts of reference

- in Work on the configuration of glycerol derivatives (*Chem. Soc.*, 1929, t. 132 (1), p. 1151-1153).
- FAIRBOURNE (A.) and FOSTER (G.). — The structure of alleged monoglycerides (*Chem. Soc.*, 1926, t. 129 (2), p. 3148-3152).
- FAIRBOURNE (A.) and FOSTER (G.). — The discovery of the first true ether of glycerol (*Chem. Soc.*, 1929, t. 132 (2), p. 2232-2235).
- FISCHER (E.). — Verbindungen der Nehrwerthigen Alkohole mit den Ketonen (*Deuts. chem. Gesell.*, 1895, t. 28, p. 1167-1170).
- FISCHER (E.). — Wanderung von Acyl bei den glyceriden (*Deuts. chem. Gesell.*, 1920, t. 53 (2), p. 1621-1633).
- FISCHER (E.), BERGMANN (M.) und BARWIND (H.). — Neue Synthese von Monoglyceriden (*Deuts. chem. Gesell.*, 1920, t. 53, p. 1589-1605).
- FISCHER (E.) und PFAHLER (E.). — Über Glycerin-Aceton und seine Verwendbarkeit zur Reindarstellung von Glyceriden über eine Phosphorsaure-Verbindung des Glycols (*Deuts. chem. Gesell.*, 1920, t. 53, p. 1606-1621).
- FLEISCHMANN (W.) und VIETH (P.). — Zur Bütterpurgungsmethode von Hehner (*Zeits. anal. Chem.*, 1878, t. 17, p. 287-300).
- GOSSMANN (A.). — Ueber die Arachinsäure (*Liebigs Ann.*, 1854, t. 89, p. 1-11).
- GRIMAU (E.) et ADAM (P.). — Synthèse de l'acide citrique (*Bull. Soc. chim.*, 1881, t. 36, p. 19-22).
- GRIMBERT (L.) et BAILLY (O.). — Sur un procédé de diagnose des monoéthers glycérophosphoriques et sur la constitution du glycérophosphate de sodium cristallisé (*Journ. Pharm. Chim.*, 1915, t. 11 (7^e série), p. 153-157).
- GRÜN (A.). — Beitrag zur Synthese der Fette (*Deuts. chem. Gesell.*, 1905, t. 38, p. 2284-2288).
- GRÜN (A.). — Synthèse der symmetrischen Monoglyceride (*Deuts. chem. Gesell.*, 1910, t. 43, p. 1288-1291).
- GRÜN (A.) und SCHACHT (P.). — Zur Synthese der Fette. I — Mitteilung Symmetrische Glyceride (*Deuts. chem. Gesell.*, 1907, t. 40, p. 1778-1792).
- GRÜN (A.) und SKOPNIK (A. Von). — Synthese der dreifach gemischten glyceride (*Deuts. chem. Gesell.*, 1909, t. 42, p. 3751-3759).
- GRÜN (A.) und THEIMER (E.). — II. Mitteilung. Unsymmetrische glyceride und deren Abbau (*Deuts. chem. Gesell.*, 1907, t. 40, p. 1792-1801).
- GRÜN (A.) und WIRTH (T.). — Decylensäure eine bisher unbekannte Saure aus der Butter (*Deuts. chem. Gesell.*, 1922, t. 55, p. 2197-2218).
- HALLER (A.). — Sur l'alcoolyse des corps gras (*C. R. Ac. Sc.*, 1906, t. 143, p. 657-661).
- HALLER (A.). — Alcoolyse de l'huile de ricin (*C. R. Ac. Sc.*, 1907, t. 144, p. 462-466).
- HALLER (A.). — Alcoolyse de l'huile de lin (*C. R. Ac. Sc.*, 1908, t. 146, p. 259-262).

- HALLER (A.) et YOUSSEFIAN. — Alcoololyse du beurre de coco (*C. R. Ac. Sc.*, 1906, t. 143, p. 803-806).
- HAZURA (A.). — Untersuchungen über die Hanfölsäure (*Mon. f. anal. Chem.*, 1887, t. 8, p. 147-155).
- HAZURA (A.). — Ueber trocknende Ölsäuren (*Mon. f. anal. Chem.*, 1887, t. 8, p. 260-270).
- HAZURA (A.). — Ueber trocknende Ölsäuren (*Mon. f. anal. Chem.*, 1888, t. 9, p. 180-197).
- HAZURA (A.) und FRIEDREICH (A.). — Ueber trocknende Ölsäuren (*Mon. f. anal. Chem.*, 1887, t. 8, p. 156-164).
- HAZURA (A.) und GRUSSNER (A.). — Zur Kenntnis des Olivenöls (*Mon. f. anal. Chem.*, 1888, t. 9, p. 944-955).
- HEHNER (O.). — Die Analyse der Butterfetter mit besonderer Rücksicht auf Entdeckung und Bestimmung von fremden-Fetten (*Zeits. f. anal. Chem.*, 1877, t. 16, p. 145-157).
- HEHNER (O.) and MITCHELL (C.). — On the determination of stearic acid in fats (*Analyst*, 1896, t. 21, p. 316-332).
- HEIDUSCHKA (A.) und KIRSTEN (G.). — Beiträge zur Kenntnis des Rizinusöls der Rizinölsäure (*Pharm. Zeit.*, 1930, t. 71, p. 81-92).
- HEINTZ (W.). — Methode zur Untersuchung der Butter auf fremde Fette (*Zeits. f. anal. Chem.*, 1878, t. 17, p. 160-166).
- HEISE (R.). — Untersuchung des Fettes aus dem Samen des ostafrikanischen Fettbaumes (*Chem. Centr.*, 1896, t. 1, p. 608-609).
- HILDITCH (T.) and JONES (Miss E.). — The fatty acids and component glycerides of some New Zealand Butters (*Analyst*, 1929, t. 54, p. 75-96).
- HILDITCH (T.) and JONES (Miss E.). — The composition of commercial palm oils I. The fatty acids and component glycerides of some palm oils of low free acidity (*Journ. Chem. Soc. Ind.*, 1930, t. 49, p. 363-369).
- HILDITCH (T.) and LEA (C.). — Investigation of the constitution of glycerides in natural fats. A preliminary outline of two methods (*Chem. Soc.*, 1927, t. 130, p. 3106-3117).
- HILDITCH (T.) and LOVERN (J.). — The head and blubber oils of the Sperm-Whale I. Quantitative determinations of mixed fatty acids present (*Journ. Chem. Soc. Ind. (transact)*, 1928, t. 47, p. 105-111). — II. Investigation of the component Wax esters and the general structure of the oil (1929, t. 48, p. 359-363). III. Quantitative determinations of the higher fatty alcohols present (*Journ. Chem. Soc. Ind. (transact)*, 1929, t. 48, p. 365-369).
- HILDITCH (T.), LOVERN (J.) and GUHA (K.). — The composition of the mixed fatty acids present in the glycerides of cod-liver and certain other fish liver oils (*Biochem. Journ.*, 1930, t. 24, p. 266-290).
- HILDITCH (T.) and SLEIGHTHOLME (J.). — Variation in the component fatty acids of butter fats due to changes in seasonal and feeding conditions (*Biochem. Journ.*, 1930, t. 24, p. 1098-1130).

- HILDITCH (T.) and SLEIGHTHOLME (J.). — The glyceride structure of butter-fats (*Biochem. Journ.*, 1931, t. 25, p. 507-522).
- HOLDE (D.) und STANGE (M.). — Gemischte glyceride in natürlichen Fetten (*Deuts. chem. Gesell.*, 1901, t. 34 (2), p. 2402-2408).
- HÜBL — A generally applicable method for the examination of fatty substances (*Journ. Chem. Soc. Ind.*, 1884, t. 3, p. 641-643).
- HUMNICKY (V.). — Sur les glycérides mixtes de l'acide salicylique. Obtention des éthers des acides gras avec la dichlorhydrine (*Bull. Soc. chem.*, 1929, t. 45, p. 279-283).
- ILHINEY (Mc). — A new method of analyzing fats and resins (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1894, t. 16, p. 275-278).
- ILJENKO (P.) und LASKOWSKI (N.). — Ueber die flüchtigen Säuren im Kase (*Liebigs Ann.*, 1845, t. 55, p. 78-95).
- IRWINE, MARDONALD and SAUTER. — Condensation of acetone and benzaldehyde with glycerol. Preparation of glycerol methyl ether (*Chem. Soc. (transact)*, 1915, t. 107, p. 337-351).
- JUILLARD (P.). — Sur l'acide dioxystéarique naturel (*Bull. Soc. chem.*, 1895, t. 13, p. 238-240).
- KIALIANI (Y.) und MERK (B.). — Ueber Digitogenin und Digitogensäure (*Deuts. chem. Gesell.*, 1901, t. 34, p. 3562-3577).
- KLIMONT (J.). — Vorläufige Mittheilung über die Zusammensetzung der Cacaobutter (*Deuts. chem. Gesell.*, 1901, t. 34, p. 2636).
- KLIMONT (J.). — Ueber die Zusammensetzung von Oleum cacao (*Mon. f. Chem.*, 1902, t. 23, p. 51-59).
- KLIMONT (J.). — Ueber die Zusammensetzung der Fette aus den Fruchtsamen der Dipterocarpus-Arten (*Mon. f. Chem.*, 1904, t. 25, p. 929-932).
- KLIMONT (J.). — Ueber die Zusammensetzung fester Pflanzenfette (*Mon. f. Chem.*, 1905, t. 26, p. 563-569).
- KJÆFED (E.). — Resumé of a research on the acids of butter (*Analyst*, 1892, t. 17, p. 130-133).
- KÖTTSTORFER (J.). — Neue Methode zur Untersuchung der Butter auf Fremde Fette (*Zeits. f. anal. Chem.*, 1879, t. 18, p. 199-207).
- KÖTTSTORFER (J.). — Neue Methode zur Untersuchung der Butter auf Fremde Fette (*Zeits. f. anal. Chem.*, 1879, t. 18, p. 431-438).
- KREISS (H.) und HAFNER (A.). — Ueber natürlich vorkommendes und synthetisches Palmitodistearin (*Deuts. chem. Gesell.*, 1903, t. 36, p. 1123-1128).
- LEA (C.). — The component glycerides of cacao butter (*Journ. Chem. Soc. Ind. (transact)*, 1929, t. 48, p. 41-46).
- LERCH (J.). — Ueber die flüchtigen Säuren der Butter (*Liebigs Ann.*, 1844, t. 49, p. 213-231).
- LEWKOWITSCH (J.). — Contribution to the analysis of fats. The acetyl value (*Journ. Chem. Soc. Ind.*, 1897, t. 16, p. 503-506).
- LEWKOWITSCH (J.) and WARBURTON. — Chemical Technology and Analysis of oils, Fats and Waxes (1926, 6th ed. London).

- MAQUENNE (L.). — Sur la préparation de l'acide azélaïque (*Bull. Soc. chim.*, 1899, t. 21, p. 1061-1062).
- MARSSON (T.). — Ueber Laurin und das feste Fette der Lorbeeren (*Liebigs Ann.*, 1842, t. 41, p. 329-336).
- MEYER (J.). — Chemische Notizen über Ricinusöl (*Arch. d. Pharm.*, 1897, t. 235, p. 184-192).
- MEYER (J.). — Ueber Baumwollsamensöl (*Chem. Zeit.*, 1907, t. 31, p. 793-794).
- MILLS (J.) and AKITT (T.). — On the quantitative estimation of oils and fats (*Journ. Chem. Soc. Ind.*, 1884, t. 3, p. 366-368).
- MILLS (J.) and SNODGRASS (J.). — On the quantitative estimation of oils and fats (*Journ. Chem. Soc. Ind.*, 1883, t. 2, p. 435-438).
- MYDDLETON (N.), BERCHEM (R.) and BARRETT (A.). — Unsaturation phenomena of acetylenic acids and esthers (*Journ. Am. Chem. Soc.*, 1927, t. 49, p. 2264-2269).
- PARTHEIL (A.) und FERIE (F.). — Zur Kenntniss der Fette (*Arch. d. Pharm.*, 1903, t. 240, p. 545-551).
- PELOUZE (J.). — Mémoire sur la glycérine (*C. R. Ac. Soc.*, 1836, t. 3, p. 33-35).
- PELOUZE (J.). — Rapport sur un travail ayant pour titre : mémoire sur la glycérine (*C. R. Ac. Sc.*, 1837, t. 4, p. 366-371).
- PELOUZE (J.). — Recherche sur la glycérine (*C. R. Ac. Sc.*, 1845, t. 21, p. 718-722).
- PELOUZE (J.) et BOUDET. — Recherche sur les corps gras (*C. R. Ac. Sc.*, 1838, t. 7, p. 665-670).
- PELOUZE (J.) et GÉLIS. — Mémoire sur l'acide butyrique (*C. R. Ac. Sc.*, 1843, t. 16, p. 1262-1271).
- PLAYFAIR (L.). — Ueber das feste Fett der Muskabutter (*Liebigs Ann.*, 1841, t. 37, p. 152-164).
- REICHERT (E.). — Verinfaachte Butterprüfung nach Hehner's Princip (*Zeits. f. anal. Chem.*, 1879, t. 18, p. 68-73).
- RICHMOND (D.). — II. Duclaux's method for the estimation of volatile fatty acids to laws governing volatility deduced there from and their application to analysis more specially to that of Butter (*Analyst*, 1895, t. 20, p. 216-221).
- SACHSSE (R.). — Einige Bemerkungen zu der Hehner'schen Methode der Butter analyse (*Zeits. f. anal. Chem.*, 1878, t. 17, p. 151-153).
- SALKOWSKI (E.). — Beiträge zu den Untersuchungsmethoden des Leberthrans und der Pflanzenöle (*Zeits. f. anal. Chem.*, 1887, t. 26, p. 557-582).
- SCHUSTER (G.). — Oxydation de l'huile de ricin officinale. Etude de la triazélaïne (*Journ. Pharm. Chim.*, 1931, t. 13 (8), p. 5-13).
- SCHWEITZER (H.) and LUNGWITZ (E.). — On commercial analysis of Lard (*Journ. Chem. Soc. Ind.*, 1894, t. 13, p. 614-622).
- SPECHT (G.) und GOSSMANN (A.). — Ueber die Bestandtheile der Cacaobutter (*Liebigs Ann.*, 1854, t. 90, p. 126).

- TASSILLY (E.). — Alcoolyse de la cire du Japon (*Bull. Soc. chim.*, 1911, t. 9, p. 608-615).
- TSUJIMOTO (M.). — A Highly unsaturated hydrocarbon in shark liver oil (*Journ. Ind. Eng. Chem.*, 1916, t. 8, p. 888-896).
- VIOLETTE (C.). — Recherche sur le beurre et la margarine (*C. R. Ac. Sc.*, 1890, t. 111, p. 345-347).
- WHITBY. — Some fatty acid derivatives (*Chem. Soc.*, 1926, t. 129, p. 1458-1465).
- WILLIAMSON (A.). — Note on Nitro glycerine (*Proceed. Roy. Soc.*, 1854, t. 7, p. 130).
- WURTZ (A.). — Théories des combinaisons glycériques (*Ann. Chim. Phys.* (3^e série), 1855, t. 43, p. 492-496).
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
PLAN	4
HISTORIQUE	6
CHAPITRE I. — <i>Préparation et propriétés de quelques éthers azélaïques.</i>	17
Éther α -azélaïque de l'aldéhyde hydroxypyruvique	17
β -Monoazélaïne	21
α - α -Distéaro- β -azélaïne	23
α - β -Distéaro- α -azélaïne	25
α - α -Dipalmito- β -azélaïne	26
α - β -Dipalmito- α -azélaïne	28
β -Monostéaro- α - α -diazélaïne	28
β -Monopalmito- α - α -diazélaïne	28
Triazélaïmate neutre d'éthyle	29
Triazélaïmate neutre de glycéryl	30
CHAPITRE II. — <i>Composition d'une huile de ricin officinale. Etude de la triazélaïne. — Oxydation de l'acide dioxystéarique.</i>	32
Oxydation de l'huile de ricin	33
Oxydation de l'acide dioxystéarique	36
CHAPITRE III. — <i>Etude de l'α-palmito-α-stéaro-β-azélaïne et de l'α-monopalmito-α-monostéarine. — Composition du beurre de cacao. — Synthèse partielle de l'α-palmito-α-stéaro-β-oléine.</i>	39
α - α Palmitostéaro- β -azélaïne	39
α -Monopalmito- α -monostéarine	42
Composition du beurre de cacao	47
α -Palmito- α -stéaro- β -oléine	48

	Pages
CHAPITRE IV. — <i>Composition du beurre d'Illipé. — Etude de l'α-dilauro-β-azélaïne et de l'α-dilaurine.</i>	50
Oxydation permanganique du beurre d'Illipé.	51
Etude de l' α -dilauro- β -azélaïne.	54
α -Dilaurine.	55
CHAPITRE V. — <i>Etude du beurre de Karité et de la dibutyroazélaïne.</i>	57
Etude de la dibutyroazélaïne	60
CHAPITRE VI. — <i>Composition du beurre de vache. — Etude de la laurobutyroazélaïne.</i>	62
Etude de la laurobutyroazélaïne.	66
CHAPITRE VII. — <i>Etudes de mélanges en proportions variables de : beurre de cacao-beurre de Karité ; beurre de vache-beurre de Karité ; beurre de cacao-beurre d'Illipé ; beurre de vache-beurre d'Illipé.</i>	68
Diagramme de mélanges de : beurre de cacao-beurre de Karité	71
Diagramme de mélanges de : beurre de vache-beurre de Karité	71
Diagramme de mélanges de : beurre de cacao-beurre d'Illipé	73
Diagramme de mélanges de : beurre de vache-beurre d'Illipé	73
CONCLUSIONS.	74
BIBLIOGRAPHIE.	78

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

